

32/446(575)
2^e ex

**Ontwikkeling van een methode voor de scheiding van
fosfaatpools uit zand-, klei- en veengronden**

**P. Lepelaar
O.F. Schoumans**

BIBLIOTHEEK "DE HAAFF"
Droevendaalsesteeg 3a
6708 PB Wageningen

Rapport 575

Staring Centrum, Wageningen, 1999

1sn 966945

REFERAAT

P. Lepelaar en O.F. Schoumans, 1999. *Ontwikkeling van een methode voor de scheiding van fosfaatpools uit zand-, klei- en veengronden*. Wageningen, Staring Centrum. Rapport 575. 73 blz.; 22 fig.; 42 tab.; 16 ref.

Teneinde vast te stellen in welke vormen het fosfaat in verschillende grondsoorten wordt opgehoopt, is nagegaan welke extractiemethodiek in de praktijk goed hanteerbaar blijkt te zijn en daarnaast ook goed aansluit bij de huidige visie omtrent fosfaatvastlegging in de bodem. Met behulp van vier verschillende extracties (infinite-sink methode, oxalaatextractie, zoutzuurdestructie met en zonder oxydatie) worden de belangrijkste fosfaatvormen op relatief eenvoudige wijze uit de bodem geëxtraheerd. De geëxtraheerde bodemfosfaten vertegenwoordigen: makkelijk desorbeerbaar fosfaat, gesorbeerd fosfaat, mineraal fosfaat en totaal fosfaat (mineraal fosfaat + organisch gebonden fosfaat). Vergelijking van het gebruik van een sequentiële methodiek met die van een parallelle methodiek toont aan dat de parallelle methodiek nauwkeuriger en betrouwbaarder is.

Trefwoorden: bodemchemie, binding, fosfaat, speciatie, fractionering, extractie, methoden

ISSN 0927-4499

©1999 Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC)
Postbus 125, 6700 AC Wageningen.
Tel.: (0317) 474200; fax: (0317) 424812; email: postkamer@sc.dlo.nl

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van het Staring Centrum.

Het Staring Centrum aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

ALTERRA is de fusie tussen het Instituut voor Bos- en Natuuronderzoek (IBN) en het Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC). De fusie gaat in op 1 januari 2000.

Project 642

(Rap575.SK/09-99)

Inhoud

| | blz. |
|--|------|
| Woord vooraf | 7 |
| Samenvatting | 9 |
| 1 Inleiding | 11 |
| 2 Materialen en methoden | 13 |
| 2.1 Monsters | 13 |
| 2.2 Apparatuur | 14 |
| 2.3 Methoden | 15 |
| 2.3.1 Infinite sink | 15 |
| 2.3.2 Oxalaatextractie | 16 |
| 2.3.3 Destructie zonder oxydatie | 17 |
| 2.3.4 Destructie met oxydatie | 17 |
| 2.4 Aanbevelingen voor verbeteringen | 18 |
| 2.4.1 Infinite sink | 18 |
| 2.4.2 Oxalaatextractie | 18 |
| 2.4.3 Destructie zonder oxydatie | 20 |
| 2.4.4 Destructie met oxydatie | 20 |
| 2.4.5 Sequentiële scheiding | 22 |
| 3 Resultaten van de aanpassing van de methode | 23 |
| 3.1 Oxalaatextractie | 23 |
| 3.1.1 Invloed type papieren vouwfilter | 23 |
| 3.1.2 Invloed van type membraamfilter | 25 |
| 3.2 Destructie zonder oxydatie | 25 |
| 3.2.1 Invloed van membraanfilter op samenstelling van HCl-destruaten | 25 |
| 3.2.2 Aanpassing van destructieparameters | 26 |
| 3.3 Destructie met oxydatie | 27 |
| 3.3.1 Natte oxydatie door waterstofperoxyde | 27 |
| 3.3.2 Droge oxydatie door verassing | 28 |
| 3.3.3 Vergelijking tussen natte en droge oxydatie | 30 |
| 4 Vergelijking tussen sequentiële en parallelle scheiding van fosfaatpools | 31 |
| 4.1 Parallelle scheiding | 31 |
| 4.1.1 Infinite Sink | 31 |
| 4.1.2 Oxalaatextractie | 32 |
| 4.1.3 Destructie zonder oxydatie | 32 |
| 4.1.4 Destructie met oxydatie | 33 |
| 4.1.5 Verdeling van de fosfaatpools in de monsters | 34 |
| 4.2 Sequentiële scheiding | 36 |
| 4.2.1 Infinite Sink | 36 |
| 4.2.2 Oxalaatextractie | 36 |
| 4.2.3 HCl-destructie zonder oxydatie | 37 |
| 4.2.4 Destructie met oxydatie | 38 |
| 4.2.5 Verdeling van de fosfaatpools in de grondmonsters | 39 |

| | |
|---|----|
| 4.3 Discussie | 41 |
| 4.4 Conclusies | 42 |
| 5 Toepassing van de methodiek | 45 |
| 5.1 Infinite sink | 45 |
| 5.2 Oxalaatextractie | 46 |
| 5.3 Destructie zonder oxydatie | 46 |
| 5.4 Destructie met oxydatie | 47 |
| 5.5 Overzicht van de fosfaatpools | 48 |
| 6 Evaluatie van de methodiek | 51 |
| 6.1 Vergelijking van twee methoden om de anorganische en organische fosfaatpools te bepalen | 51 |
| 6.2 Vocht- en organischestofgehalte | 53 |
| 6.3 Oxalaatextractie | 53 |
| 6.3.1 Proefopzet | 54 |
| 6.3.2 Waarnemingen | 54 |
| 6.3.3 Resultaten | 56 |
| 6.3.4 Conclusies | 57 |
| 6.4 Zoutzuurdestructie | 58 |
| 6.4.1 Proefopzet | 58 |
| 6.4.2 Resultaten | 58 |
| 7 Conclusies | 63 |
| Literatuur | 65 |
| Aanhangsels | |
| A Beschrijving van de extractiemethoden | 67 |
| B Invloed van de pH op het oxalaatextraheerbaar gehalte | 71 |

Woord vooraf

Het onderzoek dat in dit rapport wordt beschreven, vormt een onderdeel van het project getiteld 'Analyse van fosfaatverliezen op grasland' (project 642) dat in opdracht van het ministerie van LNV wordt uitgevoerd in het kader van DLO-programma 288 (thans 317). Tezamen met het project 643 'Meting van de fosfaatverliezen op grasland' wordt door het Praktijkonderzoek Rundvee, Schapen en Paarden (PR), het Nutriënt Management Instituut (NMI), het Staring Centrum (SC) en het Instituut voor Agrobiologisch en Bodemvruchtbaarheidsonderzoek (AB) de grootte van de fosfaatverliezen onder praktijkomstandigheden bepaald, geanalyseerd en geïnterpreteerd.

Voor het SC beperkt het onderzoek zich tot het onderbouwen van de anorganische fosfaatverliezen in de bodem en de meting van de invloed van de bodemheterogeniteit op deze verliezen. Getracht wordt de uitspoeling van fosfaat te relateren aan de wijze waarop fosfaat in de bodem in zogenaamde fosfaatpools is vastgelegd. Met name de methodiek voor de scheiding van de verschillende fosfaatpools in de bodem staat in dit rapport centraal.

Dank is verschuldigd aan M.J. Hoorweg, J. Foks en Ing. L. Köhlenberg die een deel van de experimenten hebben uitgevoerd en de collega's van de proefboerderijen (PR) die een bijdrage hebben geleverd bij het uitzetten van de meetlokaties en het nemen van bodemon monsters.

Samenvatting

Het huidige mestbeleid is er onder andere op gericht om de fosfaatoverschotten op bedrijfsniveau te verlagen, teneinde onacceptabele fosfaatverliezen naar het grond- en oppervlaktewater zo veel mogelijk te voorkomen. De maximale acceptabele fosfaatoverschotten (ook wel fosfaatverliesnormen genoemd) worden thans gefaseerd verlaagd. De eindnorm voor fosfaatverliezen, die het beleid vanaf 2008 definitief wil invoeren, is tot op heden niet vastgesteld, omdat deskstudies hebben aangetoond dat deze vooralsnog in beperkte mate kan worden onderbouwd. De belangrijkste reden hiervoor is dat veel onderzoek in het verleden gericht is geweest op het in kaart brengen van de relaties tussen mestgiften, bodemvruchtbaarheidstoestand van de bodem en de gewasopbrengsten en niet op de relaties tussen de mestgiften, fosfaatophoping in de bodem en de uitspoeling naar het grond- en oppervlaktewater. Temeer omdat de fosfaatreacties en de fosfaatomzettingen in de bodem zeer complex verlopen en weinig informatie voorhanden is omtrent de mate waarin het fosfaatoverschot in de diverse fosfaatpools van de bodem wordt opgeslagen, werd onderzoek aanbevolen naar de landbouwkundige en milieukundige effecten van verschillende fosfaatverliesnormen.

In opdracht van het ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij (LNV) is in 1996 een onderzoek gestart naar het in de praktijk kwantificeren van deze landbouwkundige en milieukundige fosfaatverliezen. Het onderzoek wordt uitgevoerd door het Praktijkonderzoek Rundvee, Schapen en Paarden (PR), het Nutriënt Management Instituut (NMI), het Staring Centrum (SC) en het Instituut voor Agrobiologisch en Bodemvruchtbaarheidsonderzoek (AB). Getracht wordt op een viertal locaties (twee zandgronden, een kleigrond en een veengrond) de fosfaatbalans op een aantal plots met verschillende N- en P-giften volledig in kaart te brengen. Hiervoor vindt meting plaats van de fosfaataanvoer van mest, de afvoer via producten, de ophoping in relevante bodemfosfaatpools (anorganisch en organisch) en de uitspoeling (anorganisch en organisch) naar diepere lagen.

Het SC richt zich in dit verband voornamelijk op de meting van het verloop van de fosfaatpools in de bodem en de kwantificering van de fosfaatuitspoeling uit de bouwvoor. Bij de karakterisering en de meting van de fosfaatpools wordt getracht deze aan te laten sluiten bij de thans gangbare inzichten omtrent beschrijving van de fosfaatomzettingsreacties in de bodem. Hierbij wordt opgemerkt dat deze reacties vooralsnog voornamelijk gebaseerd zijn op het gedrag van fosfaat in zandgronden. Mede om deze reden is allereerst gewerkt aan de ontwikkeling van een betrouwbare meetmethodiek die hanteerbaar moet zijn voor de scheiding van fosfaatpools uit zowel zand-, klei- als veengronden. In dit rapport worden de resultaten van de methodiekontwikkeling beschreven en is het best uitvoerbare voorschrift opgesteld.

In de bodem worden vooralsnog vier belangrijke fosfaatpools onderscheiden, te weten:

- zwak gebonden anorganisch fosfaat ('reversibel' gebonden; geadsorbeerd fosfaat); P_i
- sterk gebonden anorganisch fosfaat ('irreversibel' gebonden; gefixeerd fosfaat); P_s
- mineraal fosfaat (gebonden, geprecipiteerd en vrij anorganisch fosfaat); P_{tot-}
- totaal fosfaat (mineraal en organisch fosfaat); P_{tot+}

Vier verschillende extractiemethoden zijn gebruikt voor het meten van deze fosfaatpools.

De gehanteerde methoden zijn resp.:

- infinite-sinkmethode (extractie met ijzerpapiertjes) als maat voor P_i
- oxalaatextractie als maat voor $P_i + P_s$, ook wel aangeduid als P_{ox}
- destructie met zoutzuur als maat voor P_{tot-}
- destructie met zoutzuur na oxydatie als maat voor P_{tot+}

Alvorens de extracties zijn uitgevoerd voor de monsters van de vier onderzoekslocaties, is nagegaan welke voor- en nadelen er verbonden zijn aan een sequentiële en een parallelle extractietechniek.

Bij de onderzochte zand-, klei- en veenmonsters neemt de geëxtraheerde hoeveelheid fosfaat toe in de volgorde: $P_i < P_{ox} < P_{tot-} < P_{tot+}$. Voorts blijkt dat:

- de reversibele fosfaatpool onderschat kan worden als te weinig 'ijzer'-papiertjes worden gebruikt;
- de gesorbeerde anorganische fosfaatpool in veenmonsters beperkt (5%) overschat kan worden, doordat een deel van het aanwezige organische fosfaat oplost in het extract;
- de minerale fosfaatpool overschat kan worden als de destructie wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 140 °C, doordat een deel van de fractie organische stof hydrolyseert. Uitvoering van de destructie bij 80 °C lijkt dan ook beter, echter een sluitend bewijs ontbreekt.

Ondanks deze onzekerheden is het onderscheidend vermogen van de verschillende extracties (fosfaatpools) over het algemeen goed. Alleen in een aantal zand- en veenmonsters is gevonden dat de verschillen tussen P_{ox} en P_{tot-} soms klein kunnen zijn. Verder blijkt de procentuele verdeling van de fosfaatpools binnen de drie grondsoorten (zand, klei en veen) in overeenstemming te zijn met de verwachtingen. In zand- en kleimonsters wordt relatief veel mineraal fosfaat gevonden, terwijl in veenmonsters ook een belangrijk aandeel organisch fosfaat wordt aangetroffen. Geconcludeerd wordt dat de ontwikkelde en beschreven extracties goed uitvoerbaar zijn voor zand-, klei- en veenmonsters en dat binnen de uiteindelijke methodiek er de voorkeur aan wordt gegeven de extracties onafhankelijk ('parallel'), en dus niet sequentieel, uit te voeren.

1 Inleiding

Sinds het invoeren van het mestbeleid midden jaren tachtig, zijn de fosfaatgiften die in de vorm van dierlijke mest worden toegediend, in veel gebieden drastisch gedaald. De overheid tracht via de mestwetgeving de uitspoeling van fosfaat naar het grond- en oppervlaktewater terug te dringen om de verdere eutrofiëring van het oppervlaktewater tegen te gaan.

In de meest recente wetgeving (Integrale notitie Mest- en Ammoniakbeleid, IN'95; ministeries van LNV en VROM, 1995) zijn fosfaatverliesnormen voor landbouwgronden geformuleerd, welke thans gefaseerd worden ingevoerd. De fosfaatverliesnorm geeft op bedrijfsniveau aan, hoeveel fosfaat gemiddeld per ha meer mag worden aangevoerd dan dat er wordt afgevoerd. Ondanks dat door dit beleid de mestgiften verder zullen dalen, mag volgens de huidige mestwetgeving de fosfaataanvoer nog steeds hoger zijn dan de fosfaatafvoer. Dit betekent dat de fosfaatophoping in de bodem over het algemeen zal toenemen. De lange termijnseffecten van dit beleid voor zowel de landbouw als het milieu zijn slechts in beperkte mate bekend, zo blijkt uit de P-deskstudie (Oenema en Van Dijk, 1994). Dit wordt veroorzaakt doordat het onderzoek in het verleden voornamelijk gericht is geweest op de invloed van de hogere mestgiften op de verbetering van de bodemvruchtbaarheidstoestand en de gewasproductie en niet zozeer op de gevolgen van de fosfaatophoping in de bodem voor het milieu. Daarnaast is er relatief weinig bekend wat er op de lange termijn met de gewasproductie gebeurt als de jaarlijkse mestgiften blijvend worden verlaagd. In de P-deskstudie werd dan ook geconcludeerd dat op basis van de huidige kennis het slechts in beperkt mate mogelijk is om een eindnorm voor fosfaatverliezen te definiëren, waarbij de nadelige gevolgen voor de landbouw en het milieu acceptabel zijn. Op basis van die uitkomsten is in de Integrale Notitie een voorlopige eindnorm voor de fosfaatverliezen van 20 kg P_2O_5 per ha per jaar aangehouden. Deze eindnorm zal in ieder geval vanaf 2008 gaan gelden en eventueel worden bijgesteld op grond van de dan beschikbare kennis.

Mede ter onderbouwing van de eindnorm voor fosfaatverliezen wordt in opdracht van het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij (LNV) op vier locaties (twee zand-, een klei- en een veenlocatie) het effect van verschillende fosfaatverliesnormen in de praktijk gemeten (SC-DLO project 643 'Meting van de fosfaatverliezen op grasland'). In het kader van project 642, getiteld 'Analyse van de fosfaatverliezen op grasland', vinden onder andere de methodiekontwikkelingen, interpretatie van veldgegevens en modelberekeningen plaats. Het gezamenlijke einddoel van deze twee projecten is om de fosfaatbalans op perceelsniveau (fosfaataanvoer via mest, fosfaatafvoer via producten, fosfaatophoping in de bodem en fosfaatuitspoeling naar grond- en oppervlaktewater) sluitend te krijgen, zodat de landbouwkundige en milieukundige effecten kunnen worden gekwantificeerd.

Een aanzienlijk deel van het fosfaatoverschot dat op het perceel achterblijft, hoopt zich in de bodem op. Voor de voorspelling van zowel de korte als lange termijnseffecten is het echter van belang om te weten in welke vorm het fosfaat in de bodem wordt opgeslagen, aangezien organisch fosfaat zich geheel anders gedraagt, dan bijvoorbeeld dat deel van het fosfaat dat aan bodemdeeltjes is gebonden en relatief weer makkelijk in

oplossing kan komen. Het scheiden van belangrijke bodemfosfaatvormen, ook wel 'fosfaatpools' genoemd, vindt plaats door gebruik te maken van verschillende extractiemiddelen. De extractiemiddelen die het meest geschikt lijken te zijn voor het extraheren van die fosfaatpools, waarop thans de aandacht is gericht, zijn weergegeven in tabel 1 en is grotendeels gebaseerd op de kennis die is opgedaan in kalkloze zandgronden.

Tabel 1 Extractiemiddelen en fosfaatpools van de vier onderzochte methoden

| Methode | Extractiemiddel | Fosfaatpool |
|------------|----------------------------|---|
| P_i | IJzerpapiertjes | Reversibel gebonden anorganisch fosfaat |
| P_{ox} | Oxaalzuur/Ammoniumoxalaat | Gesorbeerd anorganisch fosfaat |
| P_{tot-} | HCl-destructie | Totaal mineraal fosfaat |
| P_{tot+} | HCl-destructie na oxidatie | Totaal fosfaat ¹⁾ |

¹⁾ = mineraal fosfaat en organisch fosfaat

Doel van onderhavige studie was om bruikbaarheid en toepasbaarheid van deze extractiemethoden vast te stellen voor zowel zand-, klei- als veenmonsters, en daar waar noodzakelijk de methoden aan te passen. Omdat de onafhankelijke (parallele) bepalingen van de verschillende fosfaatpools zeer tijdrovend is, is ook een sequentiële methodiek getest. Dat wil zeggen dat de extractiemethoden na elkaar zijn uitgevoerd op hetzelfde monster. Het uiteindelijke eindproduct van deze studie is een standaardmethodiek voor de bepaling van de belangrijkste fosfaatpools in zand-, klei- en veengronden.

Hoofdstuk 2 beschrijft de vier in tabel 1 vermelde methoden, alsmede aanbevelingen voor verbeteringen op basis van de huidige kennis. Vervolgens beschrijft hoofdstuk 3 de experimenten die uitgevoerd zijn om hiaten in de methoden op te vullen en de methoden aan te passen. Hoofdstuk 4 behandelt de verschillen in uitvoering tussen sequentiële en parallele scheidingsmethodiek en geeft daarnaast de resultaten van uitvoering beide methoden. In hoofdstuk 5 wordt de ontwikkelde scheidingsmethodiek op een aantal zand-, klei- en veengronden toegepast teneinde deze te toetsen. Hoofdstuk 6 evalueert de methodiek onder andere aan de hand van experimentele resultaten van het AB. Hoofdstuk 7 bevat de eindconclusies.

Tot slot wordt opgemerkt dat in dit rapport de resultaten worden uitgedrukt voor het element P. De begrippen fosfaat en fosfor zullen echter door elkaar gebruikt worden, met name bij de beschrijving van de fosfaatpools, aangezien deze terminologie 'ingeburgerd' is.

2 Materialen en methoden

2.1 Monsters

Voor de ontwikkeling van de methodiek (hoofdstuk 3 en 4) zijn andere monsters gebruikt dan voor de toetsing (hoofdstuk 5). In tabel 2 zijn de monsters voor de methodiekontwikkeling gekarakteriseerd en in tabel 3 die voor de toetsing. De eerste groep monsters zijn afkomstig uit de landelijke steekproef van de bodem (SC-DLO project 593). Hieruit zijn klei-, zand- en veengronden geselecteerd zowel met een hoge als met een lage fosfaattoestand. De toetsingsmonsters zijn afkomstig van de onderzoekslocaties waar de fosfaatverliezen in de praktijk worden gemeten. Het betreft hier de locaties Heino (proefboerderij Aver Heino, zandperceel in Overijssel), Cranendonck (proefboerderij Cranendonck, zandperceel in Noord-Brabant), Zegveld (proefboerderij Zegveld, veenperceel in Zuid-Holland) en Lelystad (proefboerderij Waiboerhoeve, kleiperceel in Flevoland). Op deze locaties zijn 6 plots (perceelsdelen) uitgezet en bemonsterd tot een diepte van 120 cm - mv. Voor dit onderzoek zijn slechts drie plots per locatie gekozen. Daarnaast zijn alleen de lagen van 0 - 30 cm - mv. in het onderzoek betrokken (4 lagen) en niet dieper gelegen lagen. De methode is uiteindelijk getoetst op 48 grondmonsters. Voor de bepaling van het quotiënt $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$ is het gewogen gemiddelde van de zes plots berekend nadat oxalaatextractie was uitgevoerd volgens standaard werkvoorschrift SWV-M0028.

Tabel 2 Karakteristieken van de gebruikte monsters voor de methodeontwikkeling

| Code | Type | Laagdiepte (cm-m.v.) | P_{ox} | Al_{ox} (mmol/kg) | Fe_{ox} |
|-------|------------------------|-------------------------|----------|------------------------|-----------|
| 30205 | Klei | 55-70 | 12,2 | 26,2 | 50,8 |
| 30258 | Klei | 100-135 | 3,0 | 6,6 | 72,5 |
| 30334 | Zand | 100-150 | 0,8 | 38,9 | 4,8 |
| 30345 | Zand | 0-30 | 25,8 | 61,6 | 7,8 |
| 30346 | Zand | 30-60 | 3,6 | 55,4 | 2,8 |
| 30390 | Klei | 0-30 | 35,0 | 14,2 | 42,0 |
| 30839 | Veen | 0-30 | 12,7 | 46,5 | 5,4 |
| 30841 | Veen | 70-100 | 2,3 | 64,8 | 14,0 |
| 30842 | Veen | 100-120 | 2,0 | 43,2 | 8,2 |
| 99991 | Zand referentiemonster | | 18,7 | 24,6 | 32,5 |
| 99992 | Klei referentiemonster | | 24,2 | 24,6 | 46,7 |
| 99993 | Veen referentiemonster | | 0,5 | 11,6 | 4,0 |

Tabel 2 Karakteristieken gronden voor de toetsing

| Locatie | Type | Laagdiepte (cm-m.v.) | gewogen $P_{ox}/(Al_{ox}+Fe_{ox})$ |
|-------------|------|-------------------------|---------------------------------------|
| Heino | Zand | 0-5 | 0,29 |
| | | 5-10 | 0,27 |
| | | 10-20 | 0,26 |
| | | 20-30 | 0,25 |
| Cranendonck | Zand | 0-5 | 0,24 |
| | | 5-10 | 0,23 |
| | | 10-20 | 0,23 |
| | | 20-30 | 0,22 |
| Zegveld | Veen | 0-5 | 0,15 |
| | | 5-10 | 0,13 |
| | | 10-20 | 0,10 |
| | | 20-30 | 0,08 |
| Lelystad | Klei | 0-5 | 0,23 |
| | | 5-10 | 0,18 |
| | | 10-20 | 0,14 |
| | | 20-30 | 0,12 |

2.2 Apparatuur

De destructie zijn uitgevoerd met een geautomatiseerd destructiesysteem (Tecator, type Digestion System 20), bestaande uit een destructieblok type 1015 Digester en een aansturingsblok type 1012 Autostep Controller. Voor de extracties werd een schudmachine (Bühler Swip type VKS 75) gebruikt ('reciprocating').

Alle analyses van fosfaat zijn uitgevoerd op een ICP-AES (Thermo Jarrell Ash Plasma 25 met crossflowverstuiver). Voor de kalibratie van de ICP-AES is een tweepuntskalibratie genomen en wel een blanco en een standaard met een concentratie van 25 mg/l P. Twee zogenaamde achtergrondcorrectiepunten zijn gebruikt. Voor elk van de verschillende matrices uit tabel 1 is in een eerder stadium onderzocht of matrix matching noodzakelijk is voor een correcte analyse (niet gepubliceerd). Dit blijkt uiteindelijk alleen voor de zoutzuurdestruat te gelden en is als zodanig doorgevoerd. De instellingen van de ICP-AES zijn weergegeven in tabel 4.

Tabel 4 Parameterinstellingen van de ICP voor de analyse van fosfor

| Parameter | Waarde | Parameter | Waarde |
|--------------------|------------------------|-----------------|-----------------------|
| Plasma | Low Flow | Slit | 12 mm |
| Auxiliary gas | Low | Kijkhoogte | 11 mm |
| Nebulizer pressure | 30 psi | Pompsnelheid | 120 min ⁻¹ |
| RF Power | 950 W | Relaxation tijd | 10 s |
| Spoeltijd | 1 s | Spoelsnelheid | 200 min ⁻¹ |
| Pompslang | Tygon orange (0,89 mm) | | |

2.3 Methoden

2.3.1 Infinite sink

De methode voor de bepaling van het reversibel gebonden anorganisch fosfaat in grondmonsters, staat bekend als de 'infinite-sink' methodiek of 'ijzerpapiertjes methode' (Schoumans et al., 1991). De methode is beschreven in een standaardwerkvoorschrift, dat overigens tijdens de uitvoering nog geen deel uitmaakte van het pakket voorschriften dat valt onder het kwaliteitssysteem.

Bij de infinite-sinkmethode wordt gebruik gemaakt van het principe dat ijzer(hydr)oxydes een sterke capaciteit bezitten om fosfaat te binden. Door nu een papiertje te impregneren met ijzer(hydr)oxyde is dit papiertje in staat om fosfaat sterk te adsorberen. Indien een hoeveelheid grond geschud wordt in een electrolytoplossing waarin tevens een ijzerpapiertje aanwezig is, zal het fosfaat dat van de bodem desorbeert snel gebonden worden aan het papiertje. De papiertjes worden regelmatig vervangen door nieuwe. De hoeveelheid gebonden fosfaat aan het papiertje kan bepaald worden na verwijdering uit de oplossing en is een maat voor het vrijgemaakte makkelijk desorbeerbaar fosfaat (reversibel gebonden fosfaat).

Voor de bepaling van de desorptiesnelheid dient de concentratie in de schudoplossing nihil te zijn. Voor de bepaling van de totaal hoeveelheid reversibel gebonden fosfaat is dit minder relevant.

De globale werkwijze is nu als volgt:

- Aanmaken van oplossingen

Een ijzerchlorideoplossing van 0,37 mol/l in HCl wordt aangemaakt door oplossen van 100 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pro analyse, Merck 103943) in een oplossing van 110 ml HCl 37% (pro analyse, Merck 100317) per liter demiwater.

Een ammoniapolossing van 2,5% wordt aangemaakt door 10 maal verdunning van een 25% ammoniakoplossing (pro analyse, Merck 105432) met demiwater.

Een electrolytoplossing van 0,01 mol/l calciumchloride wordt bereid door oplossen van 2,940 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pro analyse, Merck 102382) in 2 liter demiwater.

Een 0,1 mol/l zwavelzuuroplossing wordt bereid door verdunnen van 10,6 ml gec. (96%) H_2SO_4 (pro analyse, Acros 12464) per 2 liter demiwater.

- Uitvoering

Door rond filtreerpapier van een hard type (Schleicher & Schüll 1507, diameter 125 mm) wordt een gaatje geperforeerd met een standaardbureau perforator. Met behulp van een plastic haakje wordt het papiertje langzaam door de ijzerchlorideoplossing gevoerd en direct opgehangen aan een waslijntje om te drogen. Na droging wordt het papiertje nogmaals op dezelfde wijze door de ammoniapolossing geleid en gedroogd aan de waslijn. Hierdoor ontstaat het ijzer(hydr)oxyde. Deze papiertjes zijn in beginsel 1 week bruikbaar doordat omzetting van het hydroxyde kan plaatsvinden.

Tussen 2 en 3 g luchtdroge grond wordt afgewogen in een polyethyleenflesje van 200 ml, waarna 150 ml electrolytoplossing wordt toegediend. Het ijzerpapiertje wordt in de oplossing gedaan, nadat het om een plastic inert kokertje is gewikkeld en door middel van een klemmetje is bevestigd. In het kokertje zijn gaatjes geboord om het contact tussen het papiertje en de schudoplossing te bevorderen. Vervolgens wordt het flesje horizontaal in een schudmachine geplaatst en gedurende een vaste tijd in het donker geschud bij 80 slagen per minuut (spm).

In beginsel wordt aangenomen dat een periode van 48 uur voldoende is om al het reversibel fosfaat uit de grond te verwijderen. Deze periode wordt opgedeeld in drie delen van elk 16 uur, waarna het ijzerpapiertje vervangen wordt door een nieuwe.

Na desorptie wordt het ijzerpapiertje verwijderd uit de oplossing, enkele malen heen en weer gehaald om deeltjes te verwijderen en eventueel afgespoeld met de electrolytoplossing indien deeltjes blijven plakken. Vervolgens wordt het geïmpregneerde ijzerhydroxyde te zamen met het gebonden fosfaat opgelost in 50 ml van de zwavelzuuroplossing. De zwavelzuuroplossing wordt tenslotte geanalyseerd op de ICP.

2.3.2 Oxalaatextractie

De fosfaatbindingscapaciteit van kalkarme landbouwgronden is sterk gecorreleerd aan de fractie amorf ijzer- en aluminium(hydr)oxyden. In kalkloze grondmonsters kunnen deze oxyden met een ammoniumoxalaat-oxaalzuurextract worden vrijgemaakt (ook wel oxalaatextractie genoemd). Na een vaste tijd in het donker te hebben geschud, wordt aangenomen dat de amorf aluminium- en ijzer(hydr)oxyden zijn opgelost, waarna door middel van filtratie de extractie beëindigd wordt. Verondersteld wordt dat met het in oplossing gaan van deze amorf aluminium- en ijzer(hydr)oxyden ook de fosfaten vrijkomen die aan dit Al- en Fe- waren gebonden (gesorbeerd fosfaat). Aangenomen wordt dat met deze extractie geen organisch gebonden fosfaat (geïncorporeerd fosfaat) wordt bepaald. De scheiding tussen anorganisch en organisch gebonden fosfaat is met name bij dit type extractiemiddelen (organische zuren) niet eenduidig aan te geven. De oxalaatmethode wordt thans ook gehanteerd om de fosfaatverzadigingsgraad van kalkarme gronden vast te stellen ('Protocol Fosfaatverzadigde Gronden'). De methode is beschreven in SWVM0028 van het kwaliteitssysteem en is in overeenstemming met NEN 5776.

De werkwijze is globaal als volgt:

- *Aanmaken van de oplossingen*

Een extractieoplossing wordt vers bereid door oplossen van 16,2 g di-ammoniumoxalaat-monohydraat ($C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$; pro analyse Merck 1192) en 10,8 g oxaalzuur-dihydraat ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$; pro analyse, Merck 495) in 1 liter demiwater. De extractieoplossing dient een pH van 3,0 te hebben en wordt elke werkdag vers aangemaakt. Een verdunningsoplossing wordt bereid door 0,83 ml geconcentreerd HCl (37%) te verdunnen naar 1 liter met demiwater.

- *Uitvoering*

2,5 g luchtdroge grond wordt afgewogen in een polyethyleen flesje van 100 ml waaraan

vervolgens 50 ml extractieoplossing wordt toegediend. Direct wordt het flesje in het donker geschud gedurende 2 uur bij 120 slagen per minuut. Vervolgens wordt het monster direct gefiltreerd over een papieren vouwfilter (Schleicher & Schüll, 589³ blauwband, diameter 150 mm). Tenslotte worden de extracten direct 5 maal verdund met de verdunningsoplossing om de monsters te conserveren. Vervolgens wordt met de ICP-AES geanalyseerd.

2.3.3 Destructie zonder oxydatie

Zeer uiteenlopende methoden zijn in het verleden ontwikkeld om totaalgehalten van een element in grondmonsters te bepalen. Veelal worden dan destructies gebruikt waarbij gebruik wordt gemaakt van geconcentreerde zuren. Doel van een destructie zonder oxydatie is om uitsluitend de totale minerale fractie (anorganisch deel van het monster) vrij te maken. Een bekende methode om dat te realiseren is de destructie met HCl. Een bestaande methode (BLGG, 1972) werd verder ontwikkeld (Köhlenberg en Balkema, 1994) en dient als uitgangspunt voor dit rapport.

De werkwijze is globale als volgt:

- Aanmaken van de oplossing

Een destructieoplossing van 5% HCl wordt bereid door verdunning van 135 ml geconcentreerd HCl (pro analyse Merck 100317) in 1 liter demiwater.

- Uitvoering

5 g luchtdroge grond wordt ingewogen in een destructiebuis (Tecator). Aan de grond wordt 100 ml destructieoplossing toegediend. Vervolgens wordt de oplossing gedurende 2 uur bij 80 °C gedeutereerd zonder terugvloei koeling. Na afkoeling tot kamertemperatuur wordt de oplossing gefiltreerd over een hard papieren vouwfilter (Schleicher & Schüll, 595½, diameter 125 mm) in een maatkolf van 250 ml. Vervolgens wordt aangevuld met demiwater en geanalyseerd.

2.3.4 Destructie met oxydatie

Een volledige destructie waarbij ook het fosfaat ook in het organische materiaal wordt vrijgemaakt, is door de loop der jaren op diverse manieren uitgevoerd. De oxydatie van organische stof kan op hoofdlijnen op twee manieren plaatsvinden, namelijk via een droge oxydatie (verassing) en door middel van een natte oxydatie (bijvoorbeeld met behulp van peroxyde). De verdere destructie vindt dan weer plaats via een zuurextractie (bijv. salpeterzuur of zoutzuur). De natte oxydatiemethode met peroxyde wordt hier in eerste instantie als uitgangspunt gekozen.

- Aanmaken van de oplossingen

Een 30% H₂O₂ (Perhydrol® Suprapur® Merck 107298) wordt onverdund gebruikt.

Een destructieoplossing van 5% HCl wordt bereid door verdunning van 135 ml geconcentreerd HCl (pro analyse Merck 100317) in 1 liter demiwater.

- Uitvoering

5 g luchtdroge grond wordt ingewogen in een destructiebuis (Tecator). Aan de grond wordt 50 ml H_2O_2 toegediend en verwarmd tot het H_2O_2 volledig verdampt is. De oxydatie wordt herhaald met nogmaals 40 ml H_2O_2 . Aan de grond wordt 100 ml destructieoplossing toegediend. Vervolgens wordt de oplossing gedurende 2 uur bij 80°C gedestruceerd zonder terugvloeiakoeling. Na afkoeling tot kamertemperatuur wordt de oplossing gefiltreerd over een hard papieren vouwfilter (Schleicher & Schüll, 595½, diameter 125 mm) in een maatkolf van 250 ml. Vervolgens wordt aangevuld met demiwater en geanalyseerd.

2.4 Aanbevelingen voor verbeteringen

2.4.1 Infinite sink

Chardon et al. (1996) stellen op basis van een uitvoerig literatuurvoorschrift een standaardprocedure voor. Tijdens het voor dit rapport uitgevoerde onderzoek werden tevens experimenten uitgevoerd aan de infinite-sinkmethode. Deze laatste resultaten zullen op een andere manier worden gepubliceerd nadat dat onderzoek volledig is afgerond, in elk geval deels in een stageverslag (Foks, 1997).

Uit de voorlopige resultaten (Foks, 1997) is echter bekend geworden dat er een mogelijkheid bestaat dat de huidige methode een onderschatting van het totale reversibele fosfaat kan geven. Dit resultaat is pas na de uitvoering van dit beschreven onderzoek bekend geworden. Voor deze studie heeft dit echter geen consequenties. Immers, het verschil tussen het reversibel fosfaat volgens infinite sink en het oxalaatextraheerbaar fosfaat is dermate groot, dat een klein verschil in de juistheid van de P_i -pool geen invloed heeft op de conclusies.

Voor dit onderzoek houdt dit in dat de uitvoering van de infinite-sinkmethode zoals in dit verslag beschreven is niet is aangepast en mogelijk in een later stadium vervangen zal worden door een verbeterde versie.

2.4.2 Oxalaatextractie

Zeer veel onderzoek is in het verleden reeds gedaan naar de bruikbaarheid van de oxalaatextractie voor de bepaling van de fosfaattoestand. Dit werk heeft onder meer geleid tot de eerder vermelde NEN-norm 5776. Met betrekking tot de betrouwbaarheid is binnen het SC aanvullend onderzoek gedaan (Hoorweg, 1997).

Het te gebruiken filtertype is voor de bepaling van de fosfaatpools onderhevig aan nieuwe overwegingen. Immers, de filtratie bepaalt in grote mate de samenstelling van de verkregen oplossingen (met uitzondering van de infinite-sinkmethode waar geen filtratie plaatsvindt, met uitzondering van een mogelijke sequentiële extractie). Dit houdt in dat er een 'overeenkomst' in filtertype dan wel samenstelling van filtraten moet zijn tussen de oxalaatmethode en de beide destructiemethoden.

De invloed van het type filter op de samenstelling van het filtraat van oxalaatextracten is van belang voor de juistheid van het verkregen filtraat. Enerzijds is het van belang dat het filter een goede doorloopsnelheid heeft. Een langzame doorloopsnelheid verlengt de extractietijd en door invloed van licht zal de oxalaatreactie ongecontroleerd plaatsvinden. Anderzijds moet de samenstelling geen organische fractie of vaste deeltjes bevatten. De voorkeur gaat meer uit naar een sneller doorlopend papieren vouwfilter dan het type dat nu gebruikt wordt. Het resultaat zal gebruikt worden om het standaardwerkvoorschrift (SWVM0028) te verbeteren. Voor dit onderzoek is ook afstemming op het bij de destructies gebruikte membraanfilter noodzakelijk in verband met de scheiding tussen anorganisch en organisch fosfaat.

- Langzaam en snel lopend papieren vouwfilter

Conform het voorschrift voor de oxalaatextractie (SWVM0028) wordt voor de filtratie van de extracten gebruik gemaakt van een papieren vouwfilter, namelijk blauwband (S&S 589³, 150 mm). Bekend is dat dit filter een zeer lage doorstroomsnelheid heeft. Tevens is bekend dat de oxalaatextracten onder invloed van licht veranderen van samenstelling (indien contact is met grond wat het geval is tijdens filtratie). Een hogere doorstroomsnelheid is derhalve gewenst, waarmee tevens de filtratiestap wordt verkort. Echter, een hoge doorstroomsnelheid gaat vrijwel altijd ten koste van de kwaliteit van de filtratie. Dit betekent dat er meer grovere deeltjes in het filtraat zullen zijn en daarmee bestaat de mogelijkheid dat het oxalaatextraheerbaar fosfaat overschat wordt.

47 verschillende grondmonsters zijn in duplo conform voorschrift geëxtraheerd. De monsters zijn afkomstig uit een landelijke steekproef (project 593), met uitzondering van drie referentiematerialen. Daarna is over twee verschillende typen papieren vouwfilters gefiltreerd, namelijk Schleicher & Schüll type 589³ blauwband diameter 150 mm (langzaam, conform voorschrift) en Schleicher & Schüll type 589^{1½} diameter 150 mm (snel). Na filtratie is waargenomen dat voor vrijwel alle monsters in de 'snelle' filtraten veel organisch colloïdaal materiaal aanwezig was.

Na analyse van P, Al en Fe is een t-toets uitgevoerd (tweezijdig, met 95% betrouwbaarheidsinterval).

- Snel lopend papieren vouwfilter en twee typen membraanfilters

Voor de filtratie van HCl-destructies wordt een arbitraire grenswaarde van 0,45 µm aangehouden. Deze poriegrootte mag geen invloed hebben op de samenstelling van oxalaatextracten ten opzichte van het zwartbandfilter. De vergelijking met de HCl-methode zou dan onbetrouwbaar kunnen zijn. Om het extract verder te karakteriseren werd eveneens een 0,025 µm poriegrootte gehanteerd.

Twee typen membraanfilters (Schleicher & Schüll methylester ME25 0,45 µm diameter 50 mm en Schleicher & Schüll cellulosenitraat NC03 0,025 µm diameter 50 mm) zijn vergeleken met het zwartbandfilter.

Vijf verschillende typen monsters zijn volgens voorschrift geëxtraheerd. Vervolgens is afgefiltreerd over een zwartbandfilter. Een deel van het filtraat is over een 0,45 µm membraanfilter afgefiltreerd, waarna hiervan weer een deel over een 0,025 µm membraanfilter is gefiltreerd.

De filtraten blijken verschillend van kleur te zijn. De kleurintensiteit neemt af met afnemende poriegrootte. Colloïdaal materiaal in het filtraat is nauwelijks waargenomen bij gebruik van een membraanfilter. Op het 0,45 μm membraanfilter blijft na filtratie veel lichtbruin materiaal (organisch) achter. Het resterende filtraat blijkt na filtratie over 0,025 μm membraanfilter nog meer organisch materiaal achter te laten.

2.4.3 Destructie zonder oxydatie

De methode zoals Köhlenberg en Balkema (1994) hebben beschreven, is voor dit onderzoek niet helemaal bruikbaar. Het gebruikte filtermateriaal moet voor dit onderzoek worden vervangen door een membraanfilter. De invloed van dit filter op het filtraat zal vastgesteld worden. Tevens worden de gebruikte volumina en inweeg verlaagd, zodat kleinere eindvolumina bereikt worden. Als laatste wordt opgemerkt dat de destructietemperatuur van het zoutzuur dusdanig dient te zijn dat de oplossingen zacht koken.

Voor de filtratie van de HCl-destruaten is gekozen voor een 0,45 μm membraanfilter. Aan elk van vijf membraanfilters (0,45 μm) werd 20 ml van een 5% zoutzuuroplossing toegediend. Vervolgens werd in de vijf filtraten en in de ongefiltreerde oplossing de concentraties aan P, Al en Fe bepaald.

2.4.4 Destructie met oxydatie

Aan de vervolghostuctie met zoutzuur is reeds aandacht besteed. De hier beschreven experimenten worden uitgevoerd met de verbeteringen ten aanzien van de zoutzuurdestructie.

- *Natte oxydatie met peroxyde*

Köhlenberg en Balkema (1994) concluderen onder andere dat hun destructiewijze (peroxyde droogdampen gevolgd door zoutzuur) leidt tot een slechte recovery (80%). Als verklaring geven zij dat mogelijk een deel van het aanwezige fosfaat door het door hun gebruikte kwartszand of glaswerk wordt gefixeerd, dan wel dat bij het indampen van het peroxyde slecht oplosbare zoutvormen ontstaan, die niet meer in het zoutzuur oplossen. Om deze laatste reden is nagegaan of door onvolledig indampen van het peroxyde wellicht betere recovery's verkregen worden.

Het navolgende experiment had als doel om het waargenomen hiaat in P-gehalte nader te onderzoeken en te vergelijken met een oxydatie zonder volledige indamping. In dit experiment is slechts eenmaal peroxyde toegediend, in tegenstelling tot Köhlenberg en Balkema die twee stappen hebben gebruikt. Voor het doel van dit experiment is het verschil tussen die twee methoden niet relevant.

Van elk van de drie referentiemonsters (99991 tot en met 3, respectievelijk zand, klei en veen) is 2 g (luchtdroog) in viervoud ingewogen. Tevens is in viervoud een blanco en een standaard van 20 mg/l P meegenomen. Aan elk van de buizen is 45 ml 30% waterstofperoxyde toegediend. De oplossingen zijn gedeutueerd bij een temperatuur

van 120°C. Een deel van de monsters is droog gekookt en het andere deel niet. Het volume van die laatste monsters is getracht op 10 ml te houden. Vervolgens is 50 ml 5% zoutzuuroplossing toegediend en gedestruëerd volgens §2.2.3.

De monsters zijn gecodeerd met een letter, waarbij A en B de duplo's zijn voor de volledig ingedampde monsters en C en D voor de niet-volledig ingedampde monsters.

Bij kamertemperatuur is aan de monsters 45 ml geconcentreerd peroxyde toegediend. Bij geen van de drie referentiematerialen blijkt een heftige reactie te ontstaan. Slechts voor het kleimonster was een kalme schuimende reactie waarneembaar. Het veenmonster bleek op dat moment niet mengbaar met het peroxyde en bleef daardoor boven op de vloeistof drijven. Na een aantal minuten staan werd ook voor het zandmonster een matige schuimvorming waarneembaar. Na een half uur bij kamertemperatuur te hebben gestaan, zijn de buizen in het destructieblok verwarmd bij 120°C. Op dat moment is het veen pas volgezogen met vocht en zakt naar de bodem. Na 35 minuten opwarmen is de temperatuur verhoogd naar 150°C om het indampen te bevorderen. Door de hogere temperatuur werd de oxydatie versneld en werd het verdampen van het water (afkomstig van peroxydeoplossing) vergemakkelijkt. Het bleek noodzakelijk om het veenmonster tot twee maal toe met behulp van demiwater terug te spoelen naar de bodem, omdat het materiaal voornamelijk aan de wand van de buis bleef zitten. Na nogmaals 35 minuten koken, werd de temperatuur verder verhoogd naar 160°C omdat het indampen niet snel genoeg ging. Nadat de monsters 70 minuten verwarmd waren (ca. 100 minuten na toediening van peroxyde) was het eerste monster volledig ingedampt. Zeer grote verschillen traden op in verdampingssnelheid tussen de monsters.

Hierdoor ontstonden grote verschillen in destructietijd. Het laatste monster dat droog kookte (blanco) was na 280 minuten verwarmingstijd. Door het droog koken koekte het klei aan de wanden van de buis vast. Het veen was, zeer waarschijnlijk door de slechte menging in het begin van de oxydatie, slechts ten dele gedestruëerd.

Na afkoelen, tot kamertemperatuur, werd 50 ml HCl toegediend, waarna vervolgens gedurende 2 uur bij 140°C werd gekookt. Na deze 2 uur bleek alleen het veen nog steeds niet volledig gedestruëerd, hetgeen zichtbaar was aan de zwarte koolstofachtige structuren in de vloeistof (inert koolstof).

De monsters zijn verder volgens voorschrift behandeld, waarna de concentratie aan P is bepaald op de ICP-AES.

- Droge oxydatie met moffeloven

Een tweede mogelijkheid om de oxydatie te verbeteren is door deze te vervangen door een droge oxydatie door verassing in een moffeloven. De verschillende reeds bekende uitvoeringen zullen worden bekeken, waarna getoetst zal worden of deze methode gelijkwaardig is aan peroxyde. Tenslotte zal een keuze tussen beide methoden genomen worden.

2.4.5 Sequentiële scheiding

Met de aangepaste methoden is uiteindelijk ook een sequentiële analyse uitgevoerd. Bij deze methode werd na het uitvoeren van de infinite-sinkmethode het grondmateriaal afgefilterd over een zwartbandfilter, waarna het materiaal vervolgens met 60% ethanol werd uitgespoeld. Het ethanol werd tevens gebruikt om achtergebleven grondmateriaal in het potje kwantitatief over te brengen.

Het filter met het grondmateriaal werd gedurende een nacht gedroogd en vervolgens overgebracht in een polyethyleenflesje (PE-flesje). Aan het flesje werd het oxalaatextractiemiddel toegediend en volgens voorschrift geëxtraheerd. Het tweede gebruikte filter plus grondmateriaal werd terug gestopt in de oorspronkelijke fles.

Aangezien de grondmonsters plus de twee filters nat zijn van het oxalaatextract is er sprake van een overmaat aan P welke opgelost zit in dat extract. Dit is niet gewenst, omdat bij de vervolghostuctie geen oxalaatextraheerbaar P bepaald moet worden. Feitelijk zouden de twee filters met grond met alcohol uitgespoeld moeten worden. Een nadeel dat een derde nodig is, en dat het kwantitatief overbrengen niet meer realiseerbaar is. Derhalve is gekozen voor een meer pragmatische benadering. De massa van de PE-fles inclusief filtreerpapierjes en grond is tezamen bepaald. Vervolgens is, voor de vervolghostuctie, de grond en incl. filtreerpapierjes kwantitatief overgebracht met zuur in de destructiefles. Het lege flesje is vervolgens gedroogd, waarna de massa van het lege flesje kon worden bepaald. Uitgaande van een gemiddelde massa van 3,08 g voor twee filtreerpapierjes en de bekende massa van de grond die oorspronkelijk was ingewogen (circa 3 g), was de massa (en de het volume) van de oxalaatoplossing bekend. Omdat de fosfaatconcentraties in de oxalaatoplossing werd gemeten, was bekend hoeveel fosfaat extra in het HCl destruaat aanwezig is geweest, zodat hiervoor gecorrigeerd kon worden. De destructie heeft plaatsgevonden conform de nieuwe methode.

3 Resultaten van de aanpassing van de methode

3.1 Oxalaatextractie

Getracht is filtratiestap tijdens de oxalaatextractie te verkorten, door verhoging van de filtratiesnelheid. Dit kan door gebruik te maken van een relatief snel lopend vouwfilter. Het resultaat is dat uiteindelijk de totale extractietijd beter onder controle kan worden gehouden. Randvoorwaarde is wel dat dit zonder kwaliteitsverlies van het analyseresultaat gaat.

Voor een sequentiële analyse van een monster, dient het monster na de oxalaatextractie in principe afgefilterd te worden over een membraamfilter in plaats van een papieren vouwfilter, teneinde de hoeveelheid grondverlies tijdens de filtratie zo veel mogelijk te beperken. Aangezien deze stap erg bewerkelijk is, is een indicatieve proef uitgevoerd waarbij het snel lopende filtreerpapier is vergeleken met twee typen membraamfilters ('worst case scenario').

3.1.1 Invloed type papieren vouwfilter

In tabel 5 worden de resultaten van de t-toets genoemd. Tabel 6 geeft een overzicht van de afzonderlijke resultaten van het oxalaat extraheerbaar P, Al en Fe van de monsters.

Tabel 5 t-toets (tweezijdig, $\alpha=0,05$) voor het verschil tussen oxalaat extraheerbare gehalten na snelle en langzame filtratie van oxalaatextracten van zand, klei en veengronden

| Populatie | n | t-waarde | | | |
|-----------|----|-------------|------|------|------|
| | | grenswaarde | P | Al | Fe |
| Volledig | 47 | 2,01 | 0,75 | 4,18 | 1,27 |
| Zand | 33 | 2,03 | 0,10 | 5,43 | 4,00 |
| Klei | 7 | 2,36 | 0,70 | 1,65 | 2,14 |
| Veen | 7 | 2,36 | 1,44 | 0,12 | 0,58 |

De t-waarde voor deze toets wordt niet overschreden voor P. Geconcludeerd mag worden dat er geen significant verschil in P-concentratie bestaat tussen de twee filtraten, ondanks het duidelijke visuele verschil ten aanzien van colloïdale fractie. Deze was in het filtraat van het snel lopende filter hoger. Voor Al en Fe worden wel verschillen gevonden in de extracten van zandmonsters (de aantallen monsters voor veen en klei zijn laag). Aangezien we in deze studie hoofdzakelijk geïnteresseerd zijn in de P-extractie, zal voor deze studie zal het zwartbandfilter gebruikt worden vanwege de hogere filtratiesnelheid. Het standaardwerkvoorschrift van de oxalaatextractie (SWVM0028) zal echter ongewijzigd blijven. Wel zal in dat standaardwerkvoorschrift aanbevolen worden om het te filtreren volume zo klein mogelijk te houden, zodat de totale filtratiesnelheid zo goed mogelijk onder controle gehouden kan worden.

Tabel 6 Oxalaatextraheerbaar P, Al en Fe (mmol/kg) na filtratie over snel en langzaam vouwfilter

| Code | Type | Laagdiepte (cm-m.v.) | Blauwband | | | Zwartband | | |
|-------|------------------------|-------------------------|-----------|------|------|-----------|------|------|
| | | | P | Al | Fe | P | Al | Fe |
| 30205 | Klei | 55-70 | 12,2 | 26,3 | 50,9 | 12,7 | 25,2 | 47,3 |
| 30205 | Klei | 55-70 | 12,1 | 26,0 | 50,6 | 11,8 | 25,5 | 46,8 |
| 30258 | Klei | 100-135 | 2,9 | 6,6 | 72,2 | 3,0 | 7,4 | 74,6 |
| 30258 | Klei | 100-135 | 3,0 | 6,5 | 72,8 | 3,0 | 7,3 | 71,9 |
| 30334 | Zand | 100-150 | 0,8 | 39,0 | 4,8 | 0,8 | 43,3 | 5,7 |
| 30334 | Zand | 100-150 | 0,8 | 38,7 | 4,7 | 0,9 | 43,5 | 5,6 |
| 30345 | Zand | 0-30 | 25,6 | 61,3 | 7,8 | 25,8 | 63,4 | 8,1 |
| 30345 | Zand | 0-30 | 26,0 | 61,9 | 7,8 | 27,1 | 65,1 | 8,6 |
| 30346 | Zand | 30-60 | 3,7 | 56,9 | 2,9 | 3,5 | 63,3 | 3,8 |
| 30346 | Zand | 30-60 | 3,4 | 53,6 | 2,7 | 3,3 | 59,0 | 3,4 |
| 30390 | Klei | 0-30 | 34,7 | 14,4 | 39,6 | 35,1 | 15,9 | 38,5 |
| 30390 | Klei | 0-30 | 35,3 | 13,9 | 44,4 | 34,1 | 15,6 | 38,9 |
| 30453 | Zand | 40-70 | 2,3 | 8,5 | 21,5 | 1,3 | 8,0 | 23,5 |
| 30462 | Zand | 30-50 | 1,9 | 53,3 | 1,1 | 1,9 | 60,7 | 2,0 |
| 30497 | Zand | 0-20 | 4,0 | 54,7 | 8,2 | 3,2 | 52,6 | 7,8 |
| 30498 | Zand | 20-50 | 2,2 | 60,4 | 1,9 | 2,2 | 67,3 | 2,7 |
| 30499 | Zand | 50-70 | 1,1 | 45,0 | 1,1 | 1,2 | 56,0 | 2,5 |
| 30500 | Zand | 70-100 | 1,2 | 29,2 | 0,9 | 1,2 | 36,7 | 2,5 |
| 30501 | Zand | 100-190 | 1,4 | 25,9 | 0,6 | 1,9 | 37,6 | 2,6 |
| 30502 | Zand | 0-25 | 2,1 | 37,5 | 3,5 | 2,8 | 46,2 | 4,8 |
| 30503 | Zand | 25-50 | 1,8 | 52,4 | 3,1 | 1,7 | 56,0 | 3,4 |
| 30504 | Zand | 50-75 | 1,4 | 64,0 | 3,2 | 1,4 | 63,2 | 3,4 |
| 30505 | Zand | 75-105 | 1,4 | 64,1 | 4,9 | 2,2 | 59,4 | 4,8 |
| 30506 | Zand | 105-210 | 1,1 | 27,2 | 0,8 | 1,1 | 30,3 | 1,7 |
| 30507 | Zand | 0-25 | 7,1 | 54,2 | 7,1 | 7,3 | 53,9 | 7,1 |
| 30508 | Zand | 25-50 | 7,9 | 55,5 | 7,7 | 8,4 | 58,3 | 8,0 |
| 30509 | Zand | 50-75 | 5,8 | 45,9 | 5,9 | 5,8 | 47,4 | 6,2 |
| 30510 | Zand | 75-105 | 1,1 | 20,7 | 2,9 | 0,8 | 26,4 | 1,7 |
| 30511 | Zand | 105-210 | 1,6 | 22,3 | 1,8 | 1,1 | 26,3 | 2,2 |
| 30512 | Zand | 0-25 | 31,0 | 70,1 | 11,4 | 30,4 | 68,5 | 10,4 |
| 30513 | Zand | 25-45 | 4,6 | 79,5 | 5,1 | 5,3 | 87,7 | 7,2 |
| 30514 | Zand | 45-75 | 1,5 | 36,5 | 25,1 | 1,8 | 45,4 | 30,1 |
| 30515 | Zand | 75-100 | 0,8 | 15,5 | 18,2 | 1,0 | 18,5 | 19,1 |
| 30516 | Zand | 100-140 | 1,7 | 37,4 | 29,5 | 1,7 | 38,0 | 31,2 |
| 30517 | Zand | 0-30 | 2,4 | 46,7 | 7,7 | 2,3 | 42,9 | 8,0 |
| 30518 | Zand | 30-50 | 1,4 | 71,3 | 12,6 | 1,6 | 87,1 | 16,0 |
| 30519 | Zand | 50-75 | 1,5 | 46,7 | 10,3 | 0,9 | 54,8 | 12,2 |
| 30520 | Zand | 75-100 | 0,7 | 28,9 | 3,7 | 0,6 | 36,9 | 5,3 |
| 30839 | Veen | 0-30 | 12,6 | 45,6 | 5,2 | 12,2 | 46,1 | 5,4 |
| 30839 | Veen | 0-30 | 12,8 | 47,4 | 5,6 | 12,2 | 46,4 | 5,2 |
| 30841 | Veen | 70-100 | 2,3 | 62,4 | 13,6 | 2,2 | 61,5 | 13,6 |
| 30841 | Veen | 70-100 | 2,3 | 67,1 | 14,4 | 2,1 | 60,8 | 13,2 |
| 30842 | Veen | 100-120 | 1,8 | 39,4 | 7,5 | 2,1 | 51,7 | 10,1 |
| 30842 | Veen | 100-120 | 2,2 | 46,9 | 9,0 | 2,1 | 40,4 | 9,6 |
| 99991 | Zand referentiemonster | | 18,7 | 24,6 | 32,5 | 17,5 | 23,6 | 29,9 |
| 99992 | Klei referentiemonster | | 24,2 | 24,6 | 46,7 | 23,6 | 26,1 | 44,7 |
| 99993 | Veen referentiemonster | | 0,5 | 11,6 | 4,0 | 0,5 | 11,5 | 4,0 |

3.1.2 Invloed van type membraamfilter

Tabel 7 Oxalaat extraheerbare P-gehalten (mmol/kg) in zand-, klei- en veenmonsters bij drie filtertypen

| Monster | Type | Zwartband | 0,45 μm | 0,025 μm |
|---------|------|-----------|--------------------|---------------------|
| 99991 | Zand | 13,72 | 13,79 | 14,06 |
| 30345 | Zand | 20,52 | 20,55 | 20,65 |
| 30390 | Klei | 31,85 | 32,98 | 33,24 |
| 30839 | Veen | 10,10 | 10,14 | 10,27 |
| 30841 | Veen | 1,57 | 1,60 | 1,67 |

Bij deze monsters kon er geen (significant) verschil aangetoond kon worden tussen de P-gehalten van de verschillende filtraten (tabel 7). Ondanks het feit dat er in de verschillende filtraten duidelijk verschillende fracties aan organisch materiaal aanwezig zijn (bruinkleuring). Blijkbaar bezitten deze (fijne) organische stofdeeltjes nagenoeg geen aantoonbare hoeveelheid fosfaat.

Opgemerkt wordt dat hier slechts globaal is aangetoond dat alleen de afgevangen organische fractie met een poriegrootte groter dan 0,025 μm geen fosfaat bevat. Dit betekent niet dat er geen organisch gebonden fosfaat aanwezig is in het oxalaat filtraat, aangezien de organische stoffractie kleiner dan 0,025 μm niet is afgefilterd. Het is zeker niet ondenkbaar dat in de oxalaatextracten (organisch extract) juist organische koolstof relatief goed oplosbaar is, waardoor een deel van de kleine ketens door het filter gaat. De mate waarin is sterk afhankelijk van de pH de oplossing. Een wijziging van de pH tijdens bijvoorbeeld een langdurige filtratie van een slecht gebufferde oplossing, leidt er toe dat alsnog organische ketens zullen achterblijven op het filter, waardoor het fosfaatgehalte in het filtraat lager alsnog lager kan uitvallen. Bij een constante pH van 3 van het hier gebruikte extractiemiddel (gebufferde oxalaatoplossing) lijkt de invloed hiervan verwaarloosbaar.

Voor het uitvoeren van de filtratiestap in de sequentiële experimenten is dan ook gekozen voor een snel lopend zwartbandfilter vanwege de praktische voordelen die dit filter biedt.

3.2 Destructie zonder oxydatie

3.2.1 Invloed van membraamfilter op samenstelling van HCl-destruaten

Het vervangen van de filters die door Köhlenberg en Balkema (1994) zijn gebruikt voor de filtratie van een zoutzuurdestruaat door een membraamfilter leidt er toe dat de ijzerconcentratie in het zoutzuurfiltraat wordt verhoogd door het ijzergehalte dat in het filter aanwezig is (tabel 8). Fosfaat en aluminium worden niet afgegeven. Aangenomen wordt dat de coating van filtratiegaasje het ijzer afgeeft. Het gebruik van een 'glasfrit' lost dit probleem zeer waarschijnlijk op. De nadruk van dit project ligt echter op de vastlegging van de verdeling van fosfaatpools in de bodem en niet op die van ijzer en

aluminium, zodat de methodiek van Köhlenberg en Balkema (1994) overgenomen kan met een fijner filter, teneinde grondverlies te minimaliseren. Indien in de toekomst wel interesse bestaat voor Fe in dergelijk gefiltreerde destrukaten, dan dient rekening gehouden te worden met het vrijkomen van dit ijzer.

Tabel 8 Concentraties (mg/l) van P, Al en Fe na filtratie over een 0,45 µm membraanfilter en een metalen filtratiegaasje

| | P | Al | Fe |
|------------------|-------|------|-------|
| Niet-gefiltreerd | <0,05 | <0,3 | <0,01 |
| Filtraat A | <0,05 | <0,3 | 1,17 |
| Filtraat B | <0,05 | <0,3 | 3,28 |
| Filtraat C | <0,05 | <0,3 | 2,34 |
| Filtraat D | <0,05 | <0,3 | 2,01 |
| Filtraat E | <0,05 | <0,3 | 1,35 |

3.2.2 Aanpassing van destructieparameters

In het voorschrift wordt 5 g grond gedestruerd in 100 ml vloeistof welke vervolgens kwantitatief wordt overgebracht in 250 ml. Voor de analyse van P is in dit onderzoek slechts een volume van circa 5 ml noodzakelijk. De gebruikte volumina kunnen dus verminderd worden. Langedijk (1997) heeft voor zijn vergelijkbare HCl-destructie aangetoond dat een eindvolume van 50 ml haalbaar is, uitgaande van 40 ml destructiemiddel. Gekozen is voor een destructievolumen van 50 ml 5% HCl en een eindvolume van 100 ml. Als ingewogen massa is 2 g aangehouden, hetgeen volgens NEN 5751 de toelaatbare ondergrens is, indien een monster niet wordt gemalen.

Langedijk heeft voor het element lood aangetoond, dat bij zijn HCl-destructiemethodiek (3 uur destructie bij 150°C), geen loodverlies optrad, indien geen terugvloeikoeler werd gebruikt. Om de fractie mineraal fosfaat tijdens de destructie niet te overschatten moet de kans op hydrolyse van organische stof tijdens de destructie zo klein mogelijk gehouden worden. Dit is getracht door de temperatuur zo laag mogelijk te houden, en wel in eerste instantie 80°C. Deze temperatuur blijkt echter te laag te zijn om de destructie voldoende snel en volledig te laten verlopen. Bij 140°C kookt het monster zachtjes en is het proces goed controleerbaar. Deze temperatuur is dan ook aangehouden.

3.3 Destructie met oxydatie

3.3.1 Natte oxydatie door waterstofperoxyde

De gemeten concentraties in de destruat en na oxydatie met peroxyde (tabel 9) zijn hoog genoeg om met de ICP gemeten te kunnen worden. De blanco's bevatten geen meetbaar fosfaat. Verliezen aan P door indamping van peroxyde zoals waargenomen door Köhlerberg en Balkema is hier zeer gering (voor een standaard 1-2% en voor de referentiematerialen maximaal 10%). Het verschil in gemiddeldes tussen ingedamppte en niet ingedamppte gehalten is vrijwel gelijk aan de spreiding tussen de duplo's (tabel 10). Derhalve kan niet met zekerheid gesteld worden dat er sprake is van fosfaatverliezen door indampen bij grondmonsters. Aan de hand van deze resultaten is het wel aan te bevelen om de natte oxydatie met peroxyde uit te voeren zonder het gebruikte peroxyde volledig wordt ingedampt.

Tabel 9 Concentraties P (mg/l) in het HCl-destruaat

| Monster | Ingedampt | | Niet ingedampt | |
|---------------------|-----------|-------|----------------|-------|
| | A | B | C | D |
| Blanco | <0,08 | <0,08 | <0,08 | <0,08 |
| Standaard (20 mg/L) | 19,80 | 19,26 | 19,83 | 19,74 |
| 99991 | 11,36 | 11,77 | 11,87 | 13,06 |
| 99992 | 22,24 | 23,54 | 24,01 | 23,49 |
| 99993 | 3,415 | 3,135 | 3,914 | 3,610 |

Tabel 10 Gehalten P (mmol/kg) in grondmonsters na HCl-destructie

| Monster | Ingedampt | | | | Niet ingedampt | | | |
|---------|-----------|-------|------|-----|----------------|-------|------|-----|
| | A | B | Gem | sd | C | D | Gem | sd |
| 99991 | 18,34 | 19,08 | 18,7 | 0,5 | 19,22 | 21,12 | 20,2 | 1,3 |
| 99992 | 35,88 | 38,14 | 37,0 | 1,6 | 38,75 | 37,96 | 38,4 | 0,6 |
| 99993 | 5,53 | 5,07 | 5,3 | 0,3 | 6,35 | 5,86 | 6,1 | 0,4 |

3.3.2 Droge oxydatie door verassing

Van der Knaap en Sjardijn (1986) hebben de mogelijkheid bestudeerd om de oxydatie van grond door waterstofperoxyde te vervangen door verbranding in een moffeloven. Doel was om het organische-stofgehalte te bepalen. Zij vonden dat de oventemperatuur bij kalkrijke monsters op 500°C gehouden dient te worden, ter voorkoming van ontleding van kalk. Door de ontleding wordt het organische-stofgehalte overschat. Tabel 11 toont enkele verassingsmethoden.

Tabel 11 Verschillende methoden voor de oxydatie door verbranding van grondmateriaal

| Methode | Temp (°C) | Tijd (uur) | Opmerkingen |
|---------------------------------|--------------|---------------|----------------------------------|
| Hieltjes en Breeuwsma, 1983 | 550 | ½ | Verliezen van Cr, Ni, Cd, Hg, As |
| Van der Knaap en Sjardijn, 1986 | 500 | 4 | Geen ontleding van kalk |
| Van der Kaap en Sjardijn, 1986 | 600 | 2 | Gedeeltelijke ontleding van kalk |

De temperatuur van de moffeloven is gekozen op 600°C, omdat de monsters geen kalk bevatten. De verassingstijd, waarvoor de verschillende onderzoekers gekozen hebben, blijkt zeer uiteenlopend te zijn. Derhalve is eerst een optimale verbrandingstijd uitgezocht. De resultaten verkregen bij de optimale tijd zullen worden vergeleken met de natte oxydatie.

Van drie referentiemonsters (99991 tot en met 3, respectievelijk zand, klei en veen) is 2 g (luchtdroog) in zesvoud ingewogen. Tevens is een blanco meegenomen. In een moffeloven zijn de monsters bij 600°C gedurende respectievelijk 2, 4 en 6 uur verast. Na afkoelen zijn de monsters terug gewogen en kwantitatief overgebracht in een destructiebuis. Aan de monsters is vervolgens 50 ml 5% zoutzuuroplossing toegediend en gedestruëerd volgens de methode beschreven §3.2.2.

Alleen bij het veenmonster werden visuele verschillen in uiterlijke kenmerken gevonden tussen de drie tijdstappen. Dit monster was na twee uur verbranding nog duidelijk zwart van kleur (inert koolstof). Na 4 en 6 uur bleek het zwarte materiaal geheel veranderd te zijn in een wit korrelig poeder. Dit komt ook tot uiting in het deel niet verbrande massa (tabel 12).

Tabel 12 Niet verbrande massa als percentage (%) van de ingewogen massa

| Monster | 2 uur | 4 uur | 6 uur |
|---------|-------|-------|-------|
| 99991A | 90 | 91 | 91 |
| 99991B | 90 | 90 | 91 |
| 99992A | 95 | 94 | 94 |
| 99992B | 95 | 94 | 94 |
| 99993A | 18 | 1,1 | 1,1 |
| 99993B | 11 | 1,1 | 1,1 |

Na destructie met zoutzuur en afkoelen werden de rest producten als volgt gekenmerkt:

Zand De oplossing is helder lichtgeel. Het restmateriaal is wit zand.

Klei De oplossing is zeer troebel na opschudden en donkergeel van kleur. Na enige tijd zakt de troebeling uit en wordt de oplossing helder. Restmateriaal bestaat enerzijds uit witte klonters, maar voornamelijk uit grijs gekleurd zand.

Veen De oplossing is helder, zeer matig geel gekleurd. Restmateriaal is een klein beetje wit materiaal. Voor de niet-volledig verbrande veenmonsters is veel zwart materiaal overgebleven. De oplossing is kleurloos helder.

Tabel 13 Gehalten P in grondmonsters na verassing

| Monster | Gehalte P (mmol/kg) | | |
|---------|---------------------|-------|-------|
| | 2 uur | 4 uur | 6 uur |
| 99991A | n.b. | 21,48 | 21,79 |
| 99991B | 22,56 | 22,76 | 19,81 |
| 99992A | 39,65 | 38,93 | 47,13 |
| 99992B | 37,90 | 38,22 | 39,03 |
| 99993A | 4,84 | 6,40 | 6,02 |
| 99993B | 4,99 | 5,90 | 5,87 |

De concentraties in de destruat bleken hoog genoeg om met de ICP gemeten te kunnen worden. Er is geen verontreiniging aan P waargenomen in de blanco. De onvolledige verassing van veen na 2 uur blijkt goed tot uitdrukking te komen in de gevonden massapercentages en gehalten (tabel 12 en 13). Uit dit experiment blijkt duidelijk dat een tijd van 4 uur bij 600°C ruim voldoende is om voor deze drie soorten monsters (zand, klei en veen) een volledige verassing/oxydatie te bereiken.

3.3.3 Vergelijking tussen natte en droge oxydatie

De gemiddelde gehalten voor zowel natte oxydatie door waterstofperoxyde als droge oxydatie door verassing werden vergeleken en staan vermeld in tabel 14. De afzonderlijke gehalten zijn reeds in respectievelijk §3.3.1 (tabel 10) en §3.3.2 (tabel 13) weergegeven.

Tabel 14 Gemiddelde P-gehalten en spreiding (mmol/kg) in grondmonsters na respectievelijk natte oxydatie door waterstofperoxyde en droge oxydatie door verassing

| Monster | Peroxyde | | Verbranding | |
|---------|----------|------|-------------|------|
| | Gem. | sd. | Gem. | sd. |
| 99991 | 20,17 | 1,34 | 22,12 | 0,91 |
| 99992 | 38,36 | 0,56 | 38,58 | 0,50 |
| 99993 | 6,11 | 0,35 | 6,15 | 0,35 |

Er is geen verschil tussen beide methoden voor deze drie zand-, klei- en veenmonsters. De waargenomen verschillen in de gemiddelde gehalten tussen de twee methoden ligt in dezelfde orde van grootte als de spreiding in het gemiddelde.

Opvallend is dat ondanks een onvolledige destructie van het veenmateriaal bij gebruik van waterstofperoxyde (zwart restproduct), geen verschil in gehalten wordt waargenomen in vergelijking met de volledige oxydatie door verbranding. Dit duidt erop dat in de achtergebleven koolstof geen fosfaat meer aanwezig is.

Gelet op de gelijkwaardige resultaten en op de werkwijze welke gevolgd werd voor de twee methoden, zal de keuze gebaseerd worden op praktische uitvoerbaarheid. De oxydatietijd voor een volledige verbranding is vastgesteld op 4 uur, terwijl bij oxydatie met waterstofperoxyde zeer uiteenlopende oxydatietijden worden verkregen die op kunnen lopen tot 5 uur. Daarnaast is de natte oxydatie met peroxyde veel bewerkelijker en arbeidsintensiever. De oxydatie in een oven maakt het tevens mogelijk om gelijktijdig een nieuwe serie monsters te oxyderen en een geoxydeerde serie met zoutzuur te destrueren, hetgeen aanzienlijk tijd bespaart. Gekozen is dan ook voor de droge oxydatie in de moffeloven.

4 Vergelijking tussen sequentiële en parallelle scheiding van fosfaatpools

De aangepaste methodieken zoals weergegeven in hoofdstuk 3, zijn gebruikt voor de bepaling van de verdeling van de fosfaatpools in de grondmonsters.

4.1 Parallelle scheiding

4.1.1 Infinite Sink

Van de grondmonsters is 3 g materiaal gebruikt voor deze desorptiebepaling. In verband met planningsproblemen is de vervanging van de ijzerpapiertjes na respectievelijk 17, 41 en 48 uur uitgevoerd, in afwijking van het voorschrift. Tabel 15 toont de gemiddelde gehalten en de spreiding in de duplo-waarnemingen.

Tabel 15 Desorbeerbare P-gehalten (mmol/kg) in de grondmonsters(infinite-sinkmethode)

| Monster | Type | A | B | Gem. | sd. |
|---------|------|-------|-------|-------|------|
| 99991 | Zand | 3,83 | 3,74 | 3,79 | 0,06 |
| 99992 | Klei | 5,78 | 5,24 | 5,51 | 0,38 |
| 99993 | Veen | 0,61 | 0,60 | 0,61 | 0,01 |
| 30334 | Zand | <0,08 | <0,08 | <0,08 | |
| 30345 | Zand | 5,48 | 6,29 | 5,89 | 0,57 |
| 30346 | Zand | 0,32 | 0,44 | 0,38 | 0,08 |
| 30205 | Klei | 0,56 | 0,74 | 0,65 | 0,13 |
| 30258 | Klei | <0,08 | <0,08 | <0,08 | |
| 30390 | Klei | 3,83 | 3,85 | 3,84 | 0,01 |
| 30839 | Veen | 3,06 | 3,39 | 3,23 | 0,23 |
| 30841 | Veen | 0,86 | 0,83 | 0,85 | 0,02 |
| 30842 | Veen | 0,60 | 0,75 | 0,68 | 0,11 |

De spreiding in de gehalten blijkt in enkele gevallen meer dan 10% van het gemiddelde te bedragen. Wordt echter rekening gehouden met de gemeten concentraties in de oplossingen (hier niet vermeld), dan valt op dat deze over het algemeen laag zijn, waardoor de fout relatief hoog wordt.

4.1.2 Oxalaatextractie

De monsters zijn in duplo bepaald, terwijl van de referentiematerialen (99991 - 99993) geen duplo's zijn meegenomen. Tabel 16 toont de gemiddelde gehalten en de spreiding in de waarnemingen, ontleend aan tabel 6. De spreiding in de waarnemingen bleek in alle gevallen kleiner dan 10% te zijn.

Tabel 16 Oxalaat extraheerbare P-gehalten (mmol/kg) in de grondmonsters

| Monster | Type | A | B | Gem. | sd. |
|---------|------|------|------|------|-----|
| 99991 | Zand | 17,5 | | 17,5 | |
| 99992 | Klei | 23,6 | | 23,6 | |
| 99993 | Veen | 0,5 | | 0,5 | |
| 30334 | Zand | 0,8 | 0,9 | 0,9 | 0,1 |
| 30345 | Zand | 25,8 | 27,1 | 26,5 | 0,9 |
| 30346 | Zand | 3,5 | 3,3 | 3,4 | 0,1 |
| 30205 | Klei | 12,7 | 11,8 | 12,3 | 0,6 |
| 30258 | Klei | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 0,0 |
| 30390 | Klei | 35,1 | 34,1 | 34,6 | 0,7 |
| 30839 | Veen | 12,2 | 12,2 | 12,2 | 0,0 |
| 30841 | Veen | 2,2 | 2,1 | 2,2 | 0,1 |
| 30842 | Veen | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 0,0 |

4.1.3 Destructie zonder oxydatie

Ook bij de destructie zonder oxydatie blijkt de spreiding in de waarnemingen voor alle monsters kleiner dan 10% van het gemiddelde te zijn (tabel 17). N.B. De referentiemonsters 99991 tot en met 99993 zijn per abuis niet bepaald.

Tabel 17 Destrueerbare P-gehalten (mmol/kg) in de grondmonsters (HCl-destructie zonder oxydatie)

| Monster | Type | A | B | Gem. | sd. |
|---------|------|-------|-------|-------|------|
| 30334 | Zand | 1,39 | 1,29 | 1,34 | 0,05 |
| 30345 | Zand | 25,88 | 28,15 | 27,02 | 1,14 |
| 30346 | Zand | 4,36 | 4,24 | 4,30 | 0,06 |
| 30205 | Klei | 21,36 | 21,53 | 21,45 | 0,08 |
| 30258 | Klei | 9,41 | 9,26 | 9,34 | 0,07 |
| 30390 | Klei | 47,27 | 45,79 | 46,53 | 0,74 |
| 30839 | Veen | 14,94 | 14,53 | 14,74 | 0,21 |
| 30841 | Veen | 5,71 | 4,98 | 5,35 | 0,37 |
| 30842 | Veen | 4,96 | 4,24 | 4,60 | 0,36 |

4.1.4 Destructie met oxydatie

Tabel 18 Destrueerbare P-gehalten (mmol/kg) in de grondmonsters(HCl-destructie na oxydatie)

| Monster | Type | A | B | Gem | sd |
|---------|------|-------|-------|-------|------|
| 99991 | Zand | 21,48 | 22,76 | 22,12 | 0,91 |
| 30334 | Zand | 1,65 | 1,50 | 1,58 | 0,08 |
| 30345 | Zand | 30,70 | 30,02 | 30,36 | 0,34 |
| 30346 | Zand | 4,57 | 3,90 | 4,24 | 0,34 |
| 99992 | Klei | 38,93 | 38,22 | 38,58 | 0,50 |
| 30205 | Klei | 21,62 | 27,34 | 24,48 | 2,86 |
| 30258 | Klei | 9,41 | 9,27 | 9,34 | 0,07 |
| 30390 | Klei | 46,94 | 48,71 | 47,83 | 0,89 |
| 99993 | Veen | 6,40 | 5,90 | 6,15 | 0,35 |
| 30839 | Veen | 15,11 | 14,92 | 15,02 | 0,10 |
| 30841 | Veen | 6,24 | 6,62 | 6,43 | 0,19 |
| 30842 | Veen | 5,20 | 6,09 | 5,65 | 0,45 |

De spreiding in de waarnemingen was voor alle monsters kleiner dan 10% van het gemiddelde met uitzondering van monster 30205 (tabel 18).

4.1.5 Verdeling van de fosfaatpools in de monsters

Zoals in hoofdstuk 2 is beschreven zijn voor het verkrijgen van de extracten en destruat en verschillende filters gebruikt, teneinde zoveel mogelijk overeenstemming met de standaardwerkvoorschriften te behouden. Voor de bepalingen van P_i en P_{ox} werd een zwartbandfilter gebruikt en voor P_{tot-} en P_{tot+} een $0,45 \mu m$ membraanfilter. Alle waarnemingen zijn conform de verwachting (tabel 19), namelijk elke fosfaatfractie is significant onderscheidbaar en het fosfaatgehalte neemt toe met de sterkte van het extract. Slechts één waarneming lijkt tegenstrijdig te zijn, namelijk het veen referentiemateriaal (monster 99993). Het lagere oxalaat extraheerbare P-gehalte (P_{ox}), ten opzichte van het reversibel gebonden fosfaatgehalte (P_i), kan echter volledig verklaard worden uit de spreiding in de meetwaarden.

Tabel 19 Overzicht gehalten aan P (mmol/kg) in de verschillende fosfaatpools van de grondmonsters (na parallelle extractie)

| Monster | Type | P_i | P_{ox} | P_{tot-} | P_{tot+} |
|---------|------|-------|----------|------------|------------|
| 99991 | Zand | 3,8 | 17,5 | | 22,1 |
| 30334 | Zand | 0,0 | 0,9 | 1,3 | 1,6 |
| 30345 | Zand | 5,9 | 26,5 | 27,0 | 30,4 |
| 30346 | Zand | 0,4 | 3,4 | 4,3 | 4,2 |
| 99992 | Klei | 5,5 | 23,6 | | 38,6 |
| 30205 | Klei | 0,7 | 12,3 | 21,4 | 24,5 |
| 30258 | Klei | 0,0 | 3,0 | 9,3 | 9,3 |
| 30390 | Klei | 3,8 | 34,6 | 46,5 | 47,8 |
| 99993 | Veen | 0,6 | 0,5 | | 6,2 |
| 30839 | Veen | 3,2 | 12,2 | 14,7 | 15,0 |
| 30841 | Veen | 0,9 | 2,2 | 5,3 | 6,4 |
| 30842 | Veen | 0,7 | 2,1 | 4,6 | 5,7 |

Figuren 1 tot en met 6 tonen de verdeling van de verschillende fosfaatpools, zowel het gehalte (figuren 1, 2 en 3) als ook het percentage fosfaat ten opzichte van het totaalgehalte (figuren 4, 5 en 6). Het totaalgehalte is op 100% gesteld. De spreiding in de duplo meetwaarden is eveneens weergegeven voor het gehalte.

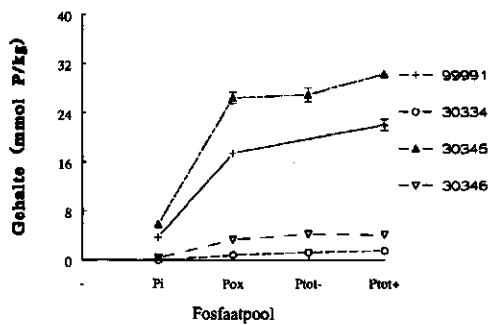


Fig. 1 Gehaltes fosfor in zandgronden na parallele extractie

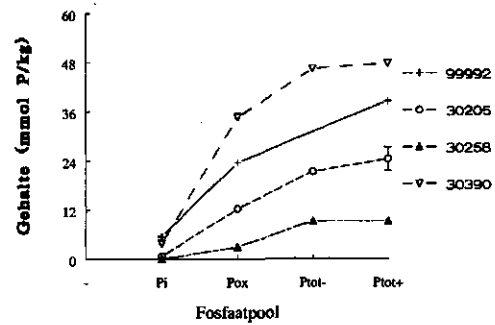


Fig. 2 Gehaltes fosfor in kleigronden na parallele extractie

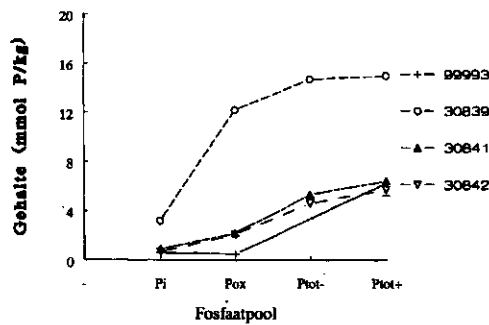


Fig. 3 Gehaltes fosfor in veengronden na parallele extractie

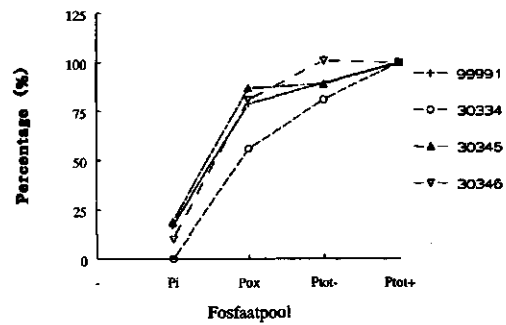


Fig. 4 Percentage fosfor in zandgronden na parallele extractie

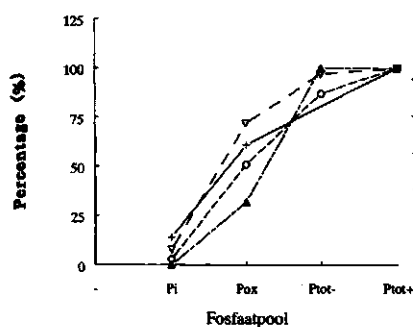


Fig. 5 Percentage fosfor in kleigronden na parallele extractie

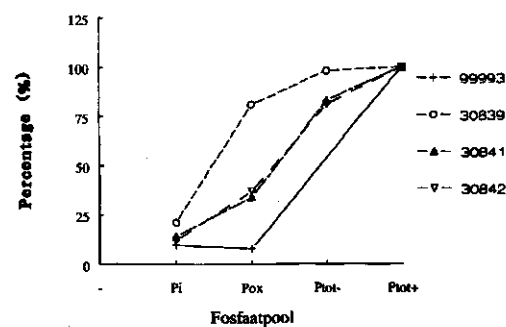


Fig. 6 Percentage fosfor in veengronden na parallele extractie

Tabel 20 toont de gemiddelde fracties en spreiding per grondtype. Voor de berekening van de spreiding in de fracties is rekening gehouden met de spreiding in de totaalgehalten. Deze resultaten zullen later (§4.3) vergeleken worden met die van de sequentiële analyse (§4.2.5).

Tabel 20 Verdeling en spreiding (%) van de fosfaatpools(onafhankelijke) parallelle extracties

| Type | Reversibel | Gesorbeerd | Mineraal | Totaal |
|------|------------|------------|----------|--------|
| Zand | 12 ± 9 | 76 ± 14 | 90 ± 10 | 100 |
| Klei | 6 ± 6 | 54 ± 17 | 95 ± 7 | 100 |
| Veen | 14 ± 5 | 40 ± 30 | 87 ± 9 | 100 |

4.2 Sequentiële scheiding

4.2.1 Infinite Sink

De parallelle bepaling van de infinite sink (§4.1.1) is als basis gebruikt voor de sequentiële extractie. Derhalve zijn de gehalten uit tabel 15 van toepassing.

Bij het spoelen met ethanol is waargenomen dat de veenmaterialen 99993, 30841 en 30842 een geel gekleurd filtraat opleveren, met name voor eerstgenoemde. Dit duidt erop dat componenten uit de grond verdwijnen. Daarnaast is de ervaring dat het volledig kwantitatief overbrengen uit de gebruikte PE-flessen vrijwel onmogelijk is zonder excessieve hoeveelheden alcohol te gebruiken. Consequentie is dat er vrijwel altijd een hoeveelheid grondverlies optreedt, die vrijwel onmogelijk te kwantificeren is.

4.2.2 Oxalaatextractie

De spreiding in de duplo waarnemingen bleek in alle gevallen kleiner dan 10% te zijn (tabel 21).

Tabel 21 Oxalaat extraheerbare P-gehalten(mmol/kg) in de grondmonsters

| Monster | Type | A | B | Gem. | sd. |
|---------|------|-------|-------|-------|------|
| 99991 | Zand | 13,92 | 13,89 | 13,91 | 0,02 |
| 99992 | Klei | 20,26 | 21,20 | 20,73 | 0,66 |
| 99993 | Veen | 0,00 | 0,00 | 0,00 | |
| 30334 | Zand | 0,90 | 0,84 | 0,87 | 0,04 |
| 30345 | Zand | 21,80 | 20,79 | 21,30 | 0,71 |
| 30346 | Zand | 3,01 | 2,77 | 2,89 | 0,17 |
| 30205 | Klei | 11,47 | 11,14 | 11,31 | 0,23 |
| 30258 | Klei | 2,86 | 2,94 | 2,90 | 0,06 |
| 30390 | Klei | 33,80 | 33,24 | 33,52 | 0,40 |
| 30839 | Veen | 10,14 | 10,20 | 10,17 | 0,04 |
| 30841 | Veen | 1,57 | 1,65 | 1,61 | 0,06 |
| 30842 | Veen | 1,50 | 1,67 | 1,59 | 0,12 |

4.2.3 HCl-destructie zonder oxydatie

De filters in sommige buizen werden door de HCl-destructie verpulverd en een taaie papiermassa was het gevolg. Hierdoor werd de filtratie over een membraanfilter bemoeilijkt. Het affiltreren plus spoelen voor de vervolghostuctie met oxydatie was bijzonder arbeidsintensief. Ook is het uitermate lastig om afgefiltreerd grondmateriaal plus papierpulp kwantitatief over te brengen.

Tabel 21 toont de gehalten en de spreiding in de waarnemingen. De gehalten in de monsters zijn gepresenteerd voor zowel met als zonder de correctie zoals vermeld in §2.4.5. De spreiding in de waarnemingen was voor alle monsters kleiner dan 10% van het gemiddelde.

Tabel 21 Destrueerbare P-gehalten (mmol/kg) in de grondmonsters met en zonder correctie na sequentiële totaaldestructie zonder oxydatie

| Monster | Type | Zonder correctie | | | | Met correctie | | | |
|---------|------|------------------|-------|-------|------|---------------|-------|-------|------|
| | | A | B | Gem | sd | A | B | Gem | sd |
| 99991 | Zand | 5.40 | 4.97 | 5.19 | 0.30 | 4.88 | 4.50 | 4.69 | 0.27 |
| 99992 | Klei | 18.71 | 16.72 | 17.72 | 1.41 | 17.95 | 15.90 | 16.93 | 1.45 |
| 99993 | Veen | 2.64 | 2.45 | 2.55 | 0.13 | 2.64 | 2.45 | 2.55 | 0.13 |
| 30334 | Zand | 0.58 | 0.59 | 0.59 | 0.01 | 0.55 | 0.53 | 0.54 | 0.01 |
| 30345 | Zand | 5.29 | 5.18 | 5.24 | 0.08 | 4.59 | 4.47 | 4.53 | 0.08 |
| 30346 | Zand | 1.04 | 0.98 | 1.01 | 0.04 | 0.94 | 0.90 | 0.92 | 0.03 |
| 30205 | Klei | 11.78 | 12.10 | 11.94 | 0.23 | 11.32 | 11.68 | 11.50 | 0.25 |
| 30258 | Klei | 6.89 | 6.82 | 6.86 | 0.05 | 6.80 | 6.71 | 6.76 | 0.06 |
| 30390 | Klei | 21.64 | 19.57 | 20.61 | 1.46 | 20.30 | 18.35 | 19.33 | 1.38 |
| 30839 | Veen | 3.66 | 3.96 | 3.81 | 0.21 | 3.33 | 3.59 | 3.46 | 0.18 |
| 30841 | Veen | 2.92 | 3.02 | 2.97 | 0.07 | 2.85 | 2.93 | 2.89 | 0.06 |
| 30842 | Veen | 2.32 | 2.71 | 2.52 | 0.28 | 2.26 | 2.63 | 2.45 | 0.26 |

Uit de resultaten blijkt dat de correctie voor fosfaat in het achtergebleven oxalaatextract niet verwaarloosbaar is. Voor een vergelijking van fosfaatpools zullen de gecorrigeerde concentraties gebruikt worden.

4.2.4 Destructie met oxydatie

Na de destructie zonder oxydatie blijft een papperige massa over, bestaande uit het grondmonster plus de verpulverde papierfilters die in de voorgaande stappen zijn gebruikt. Deze pulp is zeer moeilijk kwantitatief over te brengen in een porseleinen schaal ten behoeve van de verassing. Daarom is besloten af te zien van deze laatste stap in de sequentiële analyse.

4.2.5 Verdeling van de fosfaatpools in de grondmonsters

Tabel 23 geeft de gemiddelde gehalten in de monsters na sequentiële extractie. Voor de waarden van de HCl-destructie zonder oxydatie werden de gecorrigeerde gehalten gebruikt (tabel 21). Tabel 24 geeft een overzicht van de cumulatieve gehalten om daarmee vergelijking met de parallelle extractie mogelijk te maken.

Tabel 23 Overzicht van de gehalten aan P (mmol/kg) in de verschillende fosfaatpools van de grondmonsters (sequentiële extractie)

| Monster | Type | P _i | P _{ox} | P _{tot} |
|---------|------|----------------|-----------------|------------------|
| 99991 | Zand | 3,8 | 13,9 | 4,7 |
| 30334 | Zand | 0,0 | 0,9 | 0,5 |
| 30345 | Zand | 5,9 | 21,3 | 4,5 |
| 30346 | Zand | 0,4 | 2,9 | 0,9 |
| 99992 | Klei | 5,5 | 20,7 | 16,9 |
| 30205 | Klei | 0,7 | 11,3 | 11,5 |
| 30258 | Klei | 0,0 | 2,9 | 6,8 |
| 30390 | Klei | 3,8 | 33,5 | 19,3 |
| 99993 | Veen | 0,6 | 0,0 | 2,6 |
| 30839 | Veen | 3,2 | 10,2 | 3,5 |
| 30841 | Veen | 0,9 | 1,6 | 2,9 |
| 30842 | Veen | 0,7 | 1,6 | 2,5 |

Tabel 24 Cumulatieve P-gehalte (mmol/kg) in de verschillende fosfaatpools (sequentiële extractie)

| Monster | Type | P _i | P _{ox} | P _{tot} |
|---------|------|----------------|-----------------|------------------|
| 99991 | Zand | 3,8 | 17,7 | 22,4 |
| 30334 | Zand | 0,0 | 0,9 | 1,4 |
| 30345 | Zand | 5,9 | 27,2 | 31,7 |
| 30346 | Zand | 0,4 | 3,3 | 4,2 |
| 99992 | Klei | 5,5 | 26,2 | 43,1 |
| 30205 | Klei | 0,7 | 12,0 | 23,5 |
| 30258 | Klei | 0,0 | 2,9 | 9,7 |
| 30390 | Klei | 3,8 | 37,3 | 56,6 |
| 99993 | Veen | 0,6 | 0,6 | 3,2 |
| 30839 | Veen | 3,2 | 13,4 | 16,9 |
| 30841 | Veen | 0,9 | 2,5 | 5,4 |
| 30842 | Veen | 0,7 | 2,3 | 4,8 |

Figuren 7 tot en met 12 tonen de verdeling van de verschillende fosfaatpools, zowel het cumulatief gehalte (figuren 7, 8 en 9) als ook het percentage fosfaat ten opzichte van het totaalgehalte (figuren 10, 11 en 12). Het totaalgehalte in de destructie zonder oxydatie is op 100% gesteld.

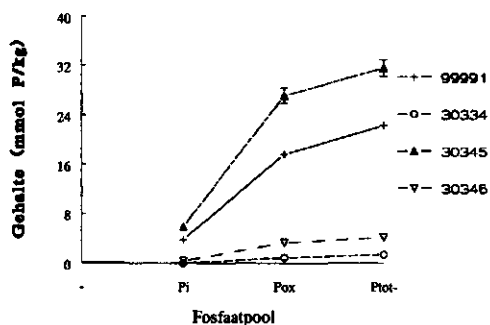


Fig. 7 Gehalten fosfor in zandgronden na sequentiële extractie

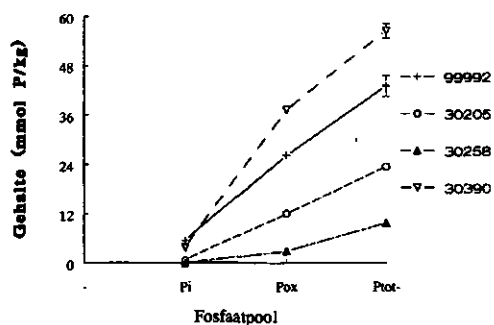


Fig. 8 Gehalten fosfor in kleigronden na sequentiële extractie

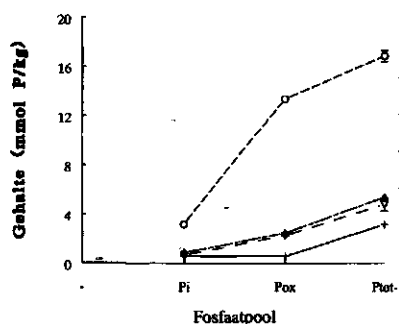


Fig. 9 Gehalten fosfor in veengronden na sequentiële extractie

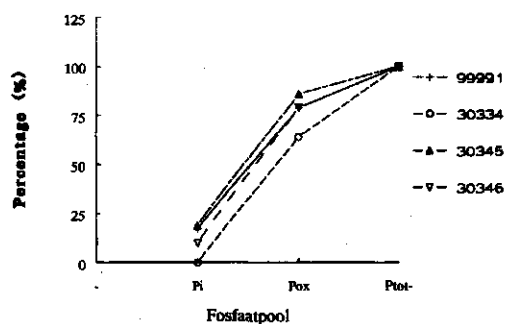


Fig. 10 Percentage fosfor in zandgronden na sequentiële extractie

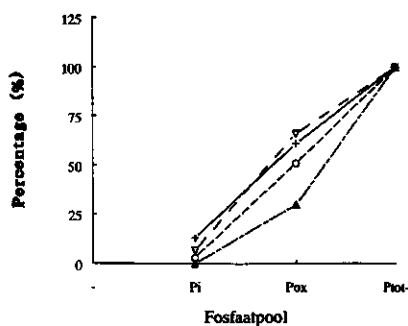


Fig. 11 Percentage fosfor in kleigronden na sequentiële extractie

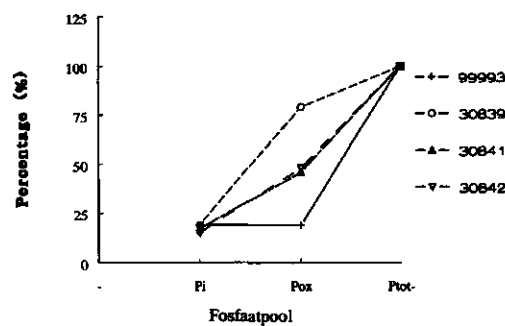


Fig. 12 Percentage fosfor in veengronden na sequentiële extractie

Tabel 25 toont de gemiddelde fracties en spreiding per grondtype. Voor de berekening van de spreiding in de fracties is rekening gehouden met enerzijds de spreiding in de totaalgehalten en anderzijds de cumulatieve spreiding.

Tabel 25 Verdeling en spreiding (%) van de fosfaatpools na sequentiële extractie

| Type | Geadsorbeerd | Gesorbeerd | Totaal mineraal |
|------|--------------|------------|-----------------|
| Zand | 12 ± 9 | 77 ± 9 | 100 |
| Klei | 6 ± 6 | 52 ± 16 | 100 |
| Veen | 18 ± 2 | 48 ± 25 | 100 |

4.3 Discussie

De spreiding in het totaalgehalte voor de parallelle extractie wordt slechts bepaald door de HCl-destructie met oxydatie, dus door 1 onafhankelijke bepaling. Voor de sequentiële extractie daarentegen is de som van de spreiding in de afzonderlijke analyses bepalend. Derhalve mag verwacht worden dat de spreiding in de sequentiële extractie groter zal zijn dan in de parallelle en zal toenemen naarmate er verdere extractiestappen worden uitgevoerd. Tabel 26 toont aan dat de spreiding inderdaad verschilt tussen de twee methoden.

Tabel 26 Cumulatieve P-gehalten (mmol/kg) en de spreiding in gehalten voor zowel de parallelle als de sequentiële extractie van de HCl-destructie zonder oxydatie

| Monster | Type | gehalten P (mmol/kg) | | | |
|---------|------|----------------------|------|-------------------|------|
| | | Parallel | | Sequentieel | |
| | | P _{tot.} | sd | P _{tot.} | sd |
| 30334 | Zand | 1,3 | 0,05 | 1,4 | 0,05 |
| 30345 | Zand | 27,0 | 1,14 | 31,7 | 1,36 |
| 30346 | Zand | 4,3 | 0,06 | 4,2 | 0,28 |
| 30205 | Klei | 21,4 | 0,08 | 23,5 | 0,61 |
| 30258 | Klei | 9,3 | 0,07 | 9,7 | 0,12 |
| 30390 | Klei | 47,8 | 0,74 | 56,6 | 1,79 |
| 30839 | Veen | 14,7 | 0,21 | 16,9 | 0,45 |
| 30841 | Veen | 5,3 | 0,37 | 5,4 | 0,14 |
| 30842 | Veen | 4,6 | 0,36 | 4,8 | 0,49 |

Figuur 13 toont de relatie tussen de sequentiële en parallelle extractie voor de oxalaatextractie en de HCl-destructie zonder oxydatie, omdat dit de enige twee bepalingen zijn die verschillend zijn uitgevoerd in deze studie.

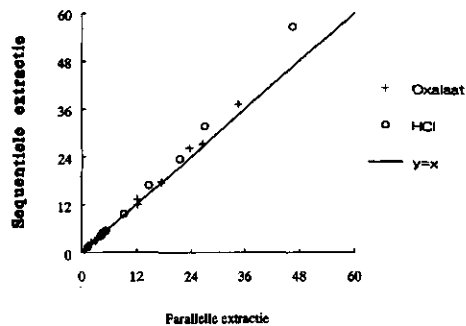


Fig. 13 Vergelijking tussen parallelle en sequentiële extractiegehalten (mmol P/kg) voor de oxalaatextractie en de HCl-destructie zonder oxydatie

Uit figuur 13 blijkt dat met name bij de hogere gehalten een systematische afwijking gevonden wordt. De sequentiële methode overschat in deze situatie de fosfaatpool, zowel bij de oxalaat extractie als bij de destructie.

4.4 Conclusies

Gebleden is dat verschillende extractiemiddelen grote verschillen in extraheerbare P-gehalten opleveren en over het algemeen sterk onderscheidend kunnen werken. Deze extractiemethoden bieden daarom perspectief bij het onderscheiden van de verschillende fosfaatpools die in de bodem aanwezig zijn.

De resultaten tonen ook aan dat er verschillen optreden tussen een sequentiële en een parallelle extractietechniek. De gemiddelde P-gehalten na de sequentiële extractie liggen systematisch hoger dan na de parallelle extractie. Deze afwijking in de gehalten wordt wellicht veroorzaakt doordat bij een sequentiële extractie relatief meer fosfaat uit de grond wordt onttrokken doordat andere fracties al verwijderd zijn. Hierdoor kan ook verklaard worden dat de systematische afwijking tussen de sequentieel en parallel bepaalde gehalten groter wordt naarmate het fosfaatgehalte in het monster hoger is.

Ook de spreiding is bij de sequentiële methode hoger dan bij de parallelle methode. De wordt veroorzaakt doordat de berekening van elk van de fosfaatpools uit de resultaten van de 'vorige' pool geschiedt. De gehalten worden dus cumulatief bepaald in plaats van onafhankelijk, waardoor ook de spreiding in de gehalten automatisch cumulatief wordt verhoogd.

Verder leidt de lastige uitvoering van de sequentiële methode er toe dat de reproduceerbaarheid minder goed is, hetgeen hoofdzakelijk wordt veroorzaakt door het verlies aan grond dat door het groot aantal handelingen optreedt.

Samenvattend wordt geconcludeerd wordt dat de parallelle extractie betrouwbaarder is dan de sequentiële extractie.

5 Toepassing van de methodiek

5.1 Infinite sink

Bij de infinite-sinkmethode is de desorptietijd verlengd, ten opzichte van het eerder uitgevoerde werk (§2.1.2), om volledige desorptie van de reversibele fosfaatpool beter mogelijk te maken.

Van elk monster werd 3 g luchtdroge grond afgewogen en volgens voorschrift geschud met 150 ml calciumchlorideoplossing (grond/vloeistofverhouding 1:50). IJzerpapiertjes werden verwijderd na respectievelijk circa 88, 96 en 102 uur. Tevens werd een extra papiertje toegevoegd en na circa 175 uur verwijderd.

Tabel 27 toont voor elke locatie per laagdiepte de plotgemiddelde reversibele fosfaatpool (P_i op basis van 3 ijzerpapiertjes) incl. de spreiding alsmede de extra hoeveelheid desorbeerbaar fosfaat die door het vierde ijzerpapiertje is vrijgemaakt.

Tabel 27 Infinite-sinkgehalten (mmol/kg P) en spreiding in de grondmonsters

| Locatie | Type | Laagdiepte (cm - mv.) | P_i | sd. | P_{extra} | sd. |
|-------------|------|--------------------------|-------|------|-------------|------|
| Heino | Zand | 0-5 | 1,58 | 0,34 | 0,66 | 0,06 |
| | | 5-10 | 1,04 | 0,18 | 0,47 | 0,02 |
| | | 10-20 | 0,97 | 0,13 | 0,57 | 0,09 |
| | | 20-30 | 0,72 | 0,04 | 0,43 | 0,04 |
| Cranendonck | Zand | 0-5 | 1,35 | 0,21 | 0,65 | 0,10 |
| | | 5-10 | 0,80 | 0,07 | 0,43 | 0,03 |
| | | 10-20 | 0,96 | 0,22 | 0,54 | 0,08 |
| | | 20-30 | 0,75 | 0,29 | 0,41 | 0,10 |
| Zegveld | Veen | 0-5 | 1,66 | 0,44 | 0,46 | 0,10 |
| | | 5-10 | 0,96 | 0,09 | 0,82 | 0,34 |
| | | 10-20 | 0,42 | 0,12 | 0,29 | 0,02 |
| | | 20-30 | 0,18 | 0,08 | 0,15 | 0,04 |
| Lelystad | Klei | 0-5 | 1,59 | 0,47 | 0,95 | 0,29 |
| | | 5-10 | 0,41 | 0,08 | 0,30 | 0,12 |
| | | 10-20 | 0,13 | 0,03 | 0,12 | 0,03 |
| | | 20-30 | 0,13 | 0,05 | 0,09 | 0,01 |

De extra gedesorbeerde fractie fosfaat (vierde papiertje) blijkt is groot ten opzichte van P_i . Ondanks het verlengen van de desorptietijd is blijkbaar nog niet al het makkelijk desorbeerbaar fosfaat verwijderd. De verwachting dat deze fosfaatpool onderschat is, wordt bevestigd door Foks (1997).

5.2 Oxalaatextractie

Tabel 28 Oxalaat extraheerbare P-gehalten en spreiding (mmol/kg) in de grondmonsters

| Locatie | Type | Laagdiepte (cm - mv.) | P _{ox} | sd. |
|-------------|------|--------------------------|-----------------|------|
| Heino | Zand | 0-5 | 21,23 | 1,65 |
| | | 5-10 | 17,56 | 1,97 |
| | | 10-20 | 17,65 | 1,52 |
| | | 20-30 | 16,20 | 1,60 |
| Cranendonck | Zand | 0-5 | 19,54 | 0,82 |
| | | 5-10 | 16,90 | 1,42 |
| | | 10-20 | 17,70 | 0,73 |
| | | 20-30 | 16,11 | 1,76 |
| Zegveld | Veen | 0-5 | 49,58 | 1,38 |
| | | 5-10 | 44,63 | 0,93 |
| | | 10-20 | 32,63 | 2,16 |
| | | 20-30 | 18,63 | 2,11 |
| Lelystad | Klei | 0-5 | 17,93 | 1,74 |
| | | 5-10 | 11,04 | 0,75 |
| | | 10-20 | 8,53 | 0,43 |
| | | 20-30 | 7,84 | 0,30 |

De spreiding in de oxalaatgehalten, als maat voor de hoeveelheid gesorbeerd fosfaat, is relatief hoog (tabel 28). Deels wordt dit veroorzaakt door de heterogeniteit van het monster en deels door spreiding in de bepaling zelf (Hoorweg, 1997).

5.3 Destructie zonder oxydatie

De spreiding in de waarnemingen van het totaal gehalte aan mineraal fosfaat in de monsters, is beperkt, namelijk kleiner dan 10% van het gemiddelde (tabel 29).

Tabel 29 P-gehalten en spreiding (mmol/kg) in de grondmonsters na HCl-destructie zonder oxydatie

| Locatie | Type | Laagdiepte (cm - mv.) | P _{tot.} | sd. |
|-------------|------|--------------------------|-------------------|------|
| Heino | Zand | 0-5 | 25,29 | 0,98 |
| | | 5-10 | 22,94 | 1,88 |
| | | 10-20 | 23,58 | 0,43 |
| | | 20-30 | 21,04 | 0,08 |
| Cranendonck | Zand | 0-5 | 23,69 | 1,12 |
| | | 5-10 | 20,82 | 1,37 |
| | | 10-20 | 22,17 | 0,78 |
| | | 20-30 | 20,08 | 2,87 |
| Zegveld | Veen | 0-5 | 78,86 | 1,25 |
| | | 5-10 | 72,04 | 1,32 |
| | | 10-20 | 52,90 | 2,74 |
| | | 20-30 | 34,43 | 2,33 |
| Lelystad | Klei | 0-5 | 30,01 | 2,97 |
| | | 5-10 | 20,28 | 1,33 |
| | | 10-20 | 16,40 | 0,29 |
| | | 20-30 | 15,30 | 0,26 |

5.4 Destructie met oxydatie

Tabel 30 P-gehalten en spreiding (mmol/kg) in de grondmonsters na HCl-destructie met oxydatie

| Locatie | Type | Laagdiepte (cm - mv.) | P _{tot+} | sd. |
|-------------|------|--------------------------|-------------------|------|
| Heino | Zand | 0-5 | 24,48 | 0,90 |
| | | 5-10 | 22,44 | 1,04 |
| | | 10-20 | 23,38 | 0,44 |
| | | 20-30 | 20,58 | 0,67 |
| Cranendonck | Zand | 0-5 | 23,03 | 1,19 |
| | | 5-10 | 22,37 | 1,70 |
| | | 10-20 | 22,16 | 0,57 |
| | | 20-30 | 20,98 | 2,93 |
| Zegveld | Veen | 0-5 | 85,03 | 1,12 |
| | | 5-10 | 79,30 | 0,71 |
| | | 10-20 | 59,57 | 4,50 |
| | | 20-30 | 40,21 | 3,56 |
| Lelystad | Klei | 0-5 | 33,59 | 4,25 |
| | | 5-10 | 22,37 | 1,77 |
| | | 10-20 | 18,30 | 0,31 |
| | | 20-30 | 16,67 | 0,33 |

Bij 4 van de 48 waarnemingen werden sterke afwijkingen gevonden. Deze

waarnemingen zijn niet meegenomen in tabel 30. De spreiding in de waarnemingen ligt (dan) over het algemeen beneden de 10% van het gemiddelde.

5.5 Overzicht van de fosfaatpools

Tabel 31 toont de gehalten in de verschillende fosfaatpools zoals bepaald in §5.1 tot en met 5.4. Figuren 14 tot en met 17 tonen grafisch de verdeling over de fosfaatpools. Uit tabel 31 en figuren 14 tot en met 17 blijkt dat de fosfaatpools veelal goed te onderscheiden zijn. Slechts tussen de twee destructiemethoden zijn de gehalten in de zandgronden niet goed te onderscheiden.

Tabel 31 P-gehalten (mmol/kg) in de verschillende geëxtraheerd fosfaatpools

| Locatie | Type | Laagdiepte (cm - mv.) | P _i | P _{ox} | P _{tot-} | P _{tot+} |
|-------------|------|--------------------------|----------------|-----------------|-------------------|-------------------|
| Heino | Zand | 0-5 | 1,58 | 21,23 | 25,29 | 24,48 |
| | | 5-10 | 1,04 | 17,56 | 22,94 | 22,44 |
| | | 10-20 | 0,97 | 17,65 | 23,58 | 23,38 |
| | | 20-30 | 0,72 | 16,20 | 21,04 | 20,58 |
| Cranendonck | Zand | 0-5 | 1,35 | 19,54 | 23,69 | 23,03 |
| | | 5-10 | 0,80 | 16,90 | 20,82 | 22,37 |
| | | 10-20 | 0,96 | 17,70 | 22,17 | 22,16 |
| | | 20-30 | 0,75 | 16,11 | 20,08 | 20,98 |
| Zegveld | Veen | 0-5 | 1,66 | 49,58 | 78,86 | 85,03 |
| | | 5-10 | 0,96 | 44,63 | 72,04 | 79,30 |
| | | 10-20 | 0,42 | 32,63 | 52,90 | 59,57 |
| | | 20-30 | 0,18 | 18,63 | 34,43 | 40,21 |
| Lelystad | Klei | 0-5 | 1,59 | 17,93 | 30,01 | 33,59 |
| | | 5-10 | 0,41 | 11,04 | 20,28 | 22,37 |
| | | 10-20 | 0,13 | 8,53 | 16,40 | 18,30 |
| | | 20-30 | 0,13 | 7,84 | 15,30 | 16,67 |

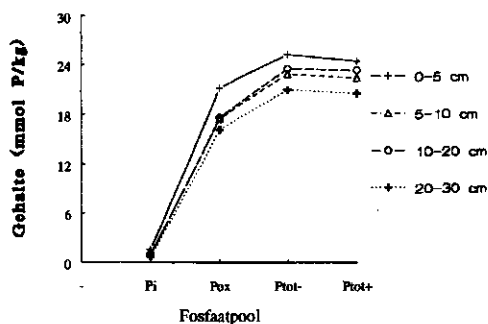


Fig. 14 Voorlopige verdeling fosfaatpools in zandgrond
Aver Heino

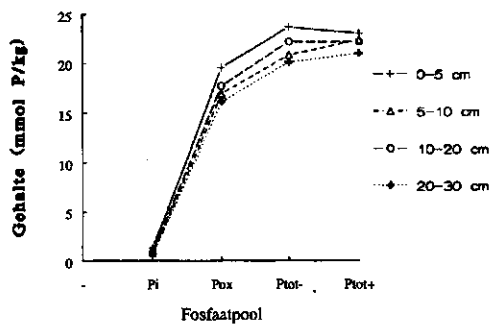


Fig. 15 Voorlopige verdeling fosfaatpools in zandgrond
Cranendonck

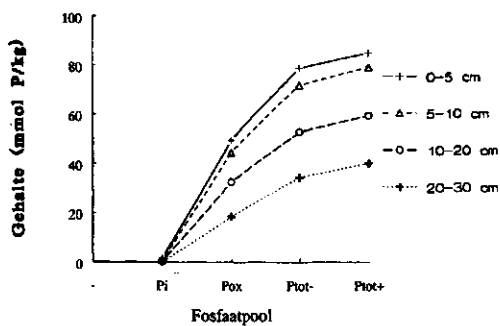


Fig. 16 Voorlopige verdeling fosfaatpools in veengrond
Zegveld

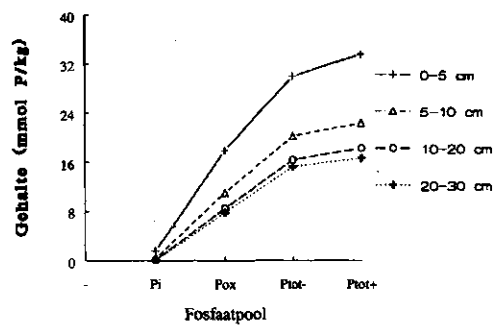


Fig. 17 Voorlopige verdeling fosfaatpools in kleigrond
Waiboerhoeve

6 Evaluatie van de methodiek

Bij de toepassing van de methodiek zijn enkele hiaten in de verschillende methoden waargenomen. Een onderschatting van de reversibele fosfaatpool met de infinite-sinkmethode is gebleken, welke verder is uitgewerkt door Foks (1997) en Lepelaar (1997).

Met betrekking tot de oxalaatextractie is opgemerkt dat een organisch gebonden fosfaatfractie in de extracten aanwezig kan zijn, gelet op de kleur van het extract. Hierdoor kan een overschatting van het gesorbeerde anorganische fosfaat optreden.

De mogelijkheid is geschetst dat bij de zoutzuurdestructie een overschatting van de totale minerale fosfaatpool op kan treden door mogelijke hydrolyse van koolstofketens. Om zowel de oxalaatextractie als de zoutzuurdestructie op waarde te schatten werden de resultaten vergeleken met een door het AB uitgevoerde scheidingsmethode.

6.1 Vergelijking van twee methoden om de anorganische en organische fosfaatpools te bepalen

Het AB heeft in dezelfde monsters analyses van diverse fracties fosfaat bepaald. Voor de bepaling van de totale fracties anorganisch en organisch fosfaat hebben zij een methodiek toegepast die zich leent om te vergelijken met onze methodiek. Voor beide instituten geldt dat de organische-fosfaatpool wordt berekend uit het verschil tussen de totaal-fosfaatpool en de anorganische-fosfaatpool. Tabel 32 toont de werkwijzen gehanteerd door het AB en het SC.

Tabel 32 Methoden van het AB en het SC voor bepaling anorganisch en organisch fosfaat

| Fosfaatpool | Instituut | Methode | Code |
|--------------------|-----------|---|------|
| Totaal anorganisch | SC | 2 uur 5% HCl bij 140°C, ICP-AES | A |
| | AB | 18 uur 1 N H ₂ SO ₄ zonder verhitting, UV-VIS | B |
| Totaal | SC | 600°C + 2 uur 5% HCl bij 140°C, ICP-AES | A |
| | AB | 550°C + 18 uur 1 N H ₂ SO ₄ zonder verhitting, UV-VIS | B |

Tabel 33 toont de door het AB en het SC bepaalde anorganisch- en totaal-fosfaatpools alsmede de berekening van het percentage organisch-fosfaat ten opzichte van het bepaalde totaal-fosfaat.

Tabel 33 Verdeling van de fosfaatpools volgens twee methoden (A en B)

| Locatie | Type | Laagdiepte (cm-m.v.) | A | | | B | | |
|-------------|------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| | | | P _{an} mmol/kg | P _{tot} mmol/kg | P _{or} % | P _{an} mmol/kg | P _{tot} mmol/kg | P _{or} % |
| Heino | Zand | 0-5 | 25,3 | 24,5 | 0 | 14,3 | 24,3 | 41 |
| | | 5-10 | 22,9 | 22,4 | 0 | 12,2 | 23,6 | 48 |
| | | 10-20 | 23,6 | 23,4 | 0 | 10,5 | 24,2 | 57 |
| | | 20-30 | 21,0 | 20,6 | 0 | 11,7 | 22,2 | 47 |
| Cranendonck | Zand | 0-5 | 23,7 | 23,0 | 0 | 12,3 | 24,2 | 49 |
| | | 5-10 | 20,8 | 22,4 | 7 | 11,7 | 22,0 | 47 |
| | | 10-20 | 22,2 | 22,2 | 0 | 12,6 | 22,2 | 43 |
| | | 20-30 | 20,1 | 21,0 | 4 | 11,7 | 21,7 | 46 |
| Zegveld | Veen | 0-5 | 78,9 | 85,0 | 7 | 30,7 | 93,0 | 67 |
| | | 5-10 | 72,0 | 79,3 | 9 | 25,6 | 88,3 | 71 |
| | | 10-20 | 52,9 | 59,6 | 11 | 16,2 | 61,7 | 74 |
| | | 20-30 | 34,4 | 40,2 | 14 | 8,5 | 42,6 | 80 |
| Lelystad | Klei | 0-5 | 30,0 | 33,6 | 11 | 21,5 | 33,1 | 35 |
| | | 5-10 | 20,3 | 22,4 | 9 | 16,5 | 24,5 | 33 |
| | | 10-20 | 16,4 | 18,3 | 10 | 13,2 | 19,0 | 31 |
| | | 20-30 | 15,3 | 16,7 | 8 | 12,8 | 18,7 | 32 |

Uit tabel 33 blijkt dat met beide methoden nagenoeg dezelfde hoeveelheid totaal-fosfaat wordt bepaald. Een kleine systematische afwijking is wel geconstateerd (kleiner dan 10%, figuur 18).

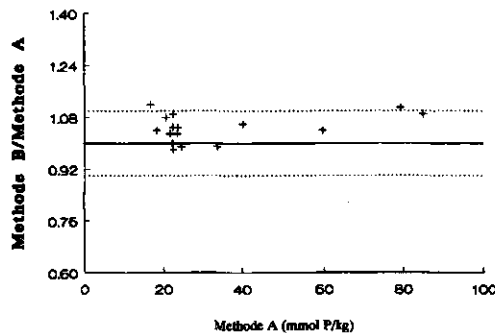


Fig. 18 Vergelijking van de totaalgehalten aan P tussen het SC (methode A) en het AB (methode B)

Erg opvallend is dat met methode B lagere anorganische-fosfaatpools gevonden wordt dan met methode A, en dat deze pools zelfs lager zijn dan het oxalaatextraheerbaar P (tabel 31, met uitzondering van de kleigrond Lelystad). Onderzocht is of de oxalaatextractie door opgelost organisch fosfaat wordt overschat. Een overschatting van het minerale fosfaat met methode A kan worden veroorzaakt door de hoge destructietemperatuur. Ook dit aspect is nader onderzocht.

6.2 Vocht- en organischestofgehalte

Van elke locatie werd één plot gekozen, waarbij van alle dieptes het vocht- en organischestofgehalte werd bepaald in enkelvoud. Aangenomen werd dat de monsters representatief zijn voor de andere plots.

Voor de bepaling van het vochtgehalte is 10 g luchtdroge grond ingewogen. Gedurende 1 nacht is bij 105°C gedroogd. De massa is voor en na drogen bij kamertemperatuur bepaald.

Voor de bepaling van het organischestofgehalte is 5 g luchtdroge grond ingewogen. Gedurende 1 nacht is bij 600°C verast. De massa is voor en na verassing bij kamertemperatuur bepaald.

Tabel 34 Vocht- en organischestofgehalte van de grondmonsters

| Locatie | Type | Plot | Laagdiepte (cm-m.v.) | Vocht (%) | Org.stof (%) |
|-------------|------|------|-------------------------|--------------|-----------------|
| Heino | Zand | II | 0-5 | 0,6 | 5,1 |
| | | | 5-10 | 0,6 | 4,1 |
| | | | 10-20 | 0,7 | 4,0 |
| | | | 20-30 | 0,6 | 3,7 |
| Cranendonck | Zand | V | 0-5 | 0,9 | 6,3 |
| | | | 5-10 | 0,8 | 4,5 |
| | | | 10-20 | 0,8 | 4,2 |
| | | | 20-30 | 0,8 | 4,2 |
| Zegveld | Veen | II | 0-5 | 6,0 | 52,2 |
| | | | 5-10 | 6,7 | 46,9 |
| | | | 10-20 | 5,6 | 44,1 |
| | | | 20-30 | 7,2 | 48,9 |
| Lelystad | Klei | V | 0-5 | 1,9 | 11,0 |
| | | | 5-10 | 1,7 | 7,0 |
| | | | 10-20 | 1,6 | 6,7 |
| | | | 20-30 | 1,4 | 6,0 |

Uit tabel 34 blijkt dat de zandgronden een organischestofgehalte van circa 4% hebben, het veen circa 50% en de kleigrond circa 7,5%

6.3 Oxalaatextractie

De anorganische fosfaatgehalte in oxalaatextractie kan overschat worden door het oplossen organische fosfaatverbindingen in de oxalaatoplossing. Bekend is dat de kleur van sommige oxalaatmatrices, en met name veengronden, zeer donkerbruin kan zijn. Doel van het navolgende experiment is dan ook om aan te tonen of organische fosfaat aanwezig is in de extracten.

Bekend is dat organische moleculen bij extreem hoge en lage pH-waarden instabiel zijn. Door de pH van oxalaatmatrices met zuur of loog te verhogen of te verlagen wordt getracht het organisch materiaal en daarmee het organisch gebonden fosfaat uit te vlokken.

6.3.1 Proefopzet

Van alle vier locaties werd per laag willekeurig 2,5 g luchtdroog monster in duplo afgewogen. Vervolgens werden de monsters volgens voorschrift gedurende 2 uur geschud met oxalaatmatrix. De monsters werden over een blauwbandfilter afgefiltreerd, waarna de pH en de dichtheid bepaald werd.

Met een Finnpijet werd in drievoud 9 ml van het originele monster in een PE-flesje van 10 ml gepipetteerd. Aan deze monsters werd respectievelijk 1 ml demiwater, 1 ml geconcentreerd zwavelzuur en 1 ml 10 mol/l natronloog toegevend. Samen met het origineel zijn nu vier verschillende matrices bereid. De pH van het aangezuurde monster was 0,5 en die van het aangeloopte monster 14.

Alle monsters werden gedurende 1 nacht bij 4°C bewaard. De drie matrices waaraan een additie was toegevend werden gedurende 10 minuten bij 3500 toeren per minuut gecentrifugeerd. Van de bovenste heldere oplossing werd 2 ml verdund met 0,1 mol/l HCl tot een volume van 10 ml. De originele monsters werden tevens 5 maal verdund met 0,1 mol/l HCl. Alle monsters werden geanalyseerd met de ICP-AES op P, Al en Fe. Voor de analyse van de verschillende matrices zijn standaarden gemaakt in dezelfde matrices.

6.3.2 Waarnemingen

De filtratiesnelheid van het blauwbandfilter is zeer beperkt, waardoor het zeer lang duurde voordat voldoende filtraat werd verkregen (enkele uren). Hierdoor is vergelijking van de resultaten met eerdere waarnemingen (volgens voorschrift) niet mogelijk. Tabel 35 toont de pH en de dichtheid van de monsters (1 bar, 25°C).

De dichtheid van de monsters is onafhankelijk van het type grond en bedraagt gemiddeld 1,007. De pH blijkt afwijkend van de oxalaat blanco te zijn voor het veen en de klei. De afwijking is echter beperkt.

Tabel 35 pH en dichtheid van oxalaatextracten

| Locatie | Type | Laagdiepte (cm-m.v.) | pH | | Dichtheid (kg/dm ³) | |
|---------------|------|-------------------------|------|------|---------------------------------|-------|
| | | | a | b | a | b |
| Oxalaatblanco | | | 3,03 | | 1,002 | |
| Heino IV | Zand | 0-5 | 3,07 | 3,08 | 1,006 | 1,008 |
| Heino II | Zand | 5-10 | 3,04 | 3,04 | 1,008 | 1,003 |
| Heino IV | Zand | 10-20 | 3,04 | 3,04 | 1,006 | 1,008 |
| Heino III | Zand | 20-30 | 3,07 | 3,06 | 1,008 | 1,008 |
| Cranend. VI | Zand | 0-5 | 3,09 | 3,08 | 1,011 | 1,009 |
| Cranend. VI | Zand | 5-10 | 3,08 | 3,05 | 1,010 | 1,010 |
| Cranend. IV | Zand | 10-20 | 3,06 | 3,01 | 1,004 | 1,006 |
| Cranend. V | Zand | 20-30 | 3,06 | 3,07 | 1,002 | 1,006 |
| Zegveld III | Veen | 0-5 | 3,19 | 3,18 | 1,008 | 1,010 |
| Zegveld I | Veen | 5-10 | 3,15 | 3,13 | 1,005 | 1,005 |
| Zegveld I | Veen | 10-20 | 3,14 | 3,16 | 1,004 | 1,008 |
| Zegveld II | Veen | 20-30 | 3,18 | 3,17 | 1,010 | 1,010 |
| Waiboerh. II | Klei | 0-5 | 3,27 | 3,24 | 1,005 | 1,005 |
| Waiboerh. II | Klei | 5-10 | 3,24 | 3,22 | 1,008 | 1,008 |
| Waiboerh. IV | Klei | 10-20 | 3,27 | 3,29 | 1,007 | 1,004 |
| Waiboerh. VI | Klei | 20-30 | 3,27 | 3,24 | 1,008 | 1,004 |

Na het aanzuren en logen bleken dezelfde visuele veranderingen in de monsters waarneembaar als in de oriënterende experimenten. De waarnemingen waren voor alle monsters van één type grond identiek (tabel 36).

Tabel 36 Visueel effect van de pH op de oxalaatmatrix

| Monster | pH | | |
|---------------|---|--------------------|--|
| | 0,5 | 3 | 14 |
| Oxalaatblanco | kleurloos | kleurloos | kleurloos witte kristallen |
| Aver Heino | geel | geel | geel witte kristallen donkerbruin neerslag |
| Cranendonck | geel | geel | geel witte kristallen donkerbruin neerslag |
| Zegveld | donker geeloranje donkerbruine vlokken | donker oranjebruin | donker oranjebruin donkerbruin neerslag witte kristallen |
| Waiboerhoeve | lichtgeel | lichtgeel | kleurloos donkerbruin neerslag witte kristallen |

Bij aanzuren van de oxalaatmatrix werd bij de veenmonsters een neerslag waargenomen, bestaande uit donkerbruine vlokken. Bij verhoging van de pH bleken

bij alle monsters witte kristallen te ontstaan. Bij de grondmonsters ontstond tevens een donkerbruin neerslag. Dit donkerbruine neerslag was een fijn poeder, in tegenstelling tot de vlokken bij lage pH. Aangenomen wordt dat de witte kristallen alleen oxalaatverbindingen kunnen zijn. De bruine vlokken in zuur milieu worden verondersteld organische verbindingen te zijn en het bruine neerslag onder basische condities lijkt vooralsnog ijzerhydroxyde te zijn. Door te centrifugeren was een goede scheiding van de vaste fase en vloeibare fase mogelijk. De monsters met een pH 3 vertoonden na het centrifugeren geen neerslagen.

6.3.3 Resultaten

Aanhangsel B bevat de gehalten voor P, Al en Fe. De relatieve spreiding in de duplo's is voor vrijwel alle waarnemingen kleiner dan 5%. Uit aanhangsel B blijkt dat de relatieve afwijking van de gehalten na het centrifugeren ten opzichte van de niet gecentrifugeerde monsters niet afhankelijk is van de laagdiepte. Tabellen 37 tot en met 39 tonen de relatieve percentages aan oxalaatgehalte ten opzichte van de niet behandelde monsters (=niet behandelde monsters).

Tabel 37 Percentage oxalaatextraheerbaar fosfaat als functie van de pH

| Monster | Type | pH | | | |
|--------------|------|-----|-----|-----|----|
| | | 0,5 | 3 | 3' | 14 |
| Aver Heino | Zand | 100 | 97 | 100 | 95 |
| Cranendonck | Zand | 102 | 102 | 100 | 99 |
| Zegveld | Veen | 96 | 102 | 100 | 92 |
| Waiboerhoeve | Klei | 102 | 102 | 100 | 93 |

Tabel 38 Percentage oxalaatextraheerbaar aluminium als functie van de pH

| Monster | Type | pH | | | |
|--------------|------|-----|-----|-----|----|
| | | 0,5 | 3 | 3' | 14 |
| Aver Heino | Zand | 100 | 98 | 100 | 94 |
| Cranendonck | Zand | 103 | 102 | 100 | 99 |
| Zegveld | Veen | 103 | 104 | 100 | 98 |
| Waiboerhoeve | Klei | 101 | 101 | 100 | 89 |

Tabel 39 Percentage oxalaatextraheerbaar ijzer als functie van de pH

| Monster | Type | pH | | | |
|--------------|------|-----|-----|-----|----|
| | | 0,5 | 3 | 3' | 14 |
| Aver Heino | Zand | 101 | 98 | 100 | 1 |
| Cranendonck | Zand | 102 | 101 | 100 | 1 |
| Zegveld | Veen | 103 | 102 | 100 | 1 |
| Waiboerhoeve | Klei | 102 | 101 | 100 | 1 |

Alleen voor het veen (Zegveld) bleek er een significant verschil waargenomen te worden bij de aangezuurde monsters. Dit verschil was echter gering (4% afname), zodat de invloed op de verdeling van de fosfaatpools beperkt zal zijn.

Er werden geen verschillen waargenomen tussen de monsters die niet gecentrifugeerd waren en de monsters waaraan 1 ml demiwater was toegevoegd en vervolgens werden gecentrifugeerd. Alhoewel voor Aver Heino een iets lager percentage werd gevonden, voor alle drie elementen, werd dit verschil niet veroorzaakt door afname in het gehalte maar door kleine fouten in de gebruikte correctiefactoren.

Het gebruik van loog (pH=14) had het grootste effect op de oxalaat extraheerbare gehalten. Een afname in zowel P (maximaal 8%), Al (maximaal 10%) en Fe (vrijwel 100%) werd waargenomen. De afname in P en Al bleek afhankelijk te zijn van het type monster. Onder deze condities werd voornamelijk ijzerhydroxyde neerslag waargenomen en geen neerslag van organisch materiaal. De afname aan fosfor en aluminium werd mogelijk veroorzaakt doordat een deel van fosfaat en aluminium tijdens de vorming/precipitatie van het ijzerhydroxyde wordt ingebouwd, dan wel door het uitkristalliserende oxalaat werd vastgelegd.

6.3.4 Conclusies

De additie van zuur veroorzaakt alleen in de veenmonsters (Zegveld) een beperkte afname van het oxalaat extraheerbare fosfaat. Aangenomen wordt dat het organisch gebonden fosfaat in deze oxalaatextracten maximaal 5% bedraagt.

Toediening van loog bewerkstelligt snelle precipitatie reacties, waarschijnlijk zowel van ijzerhydroxydes als van oxalaatverbindingen. Naast de afname van ijzer in de extracten wordt ook een beperkte afname aan fosfaat en aluminium waargenomen. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een beperkte co-precipitatie. Er kan niet aangetoond worden dat onder deze condities ook organisch materiaal uitvlokt/precipiteert.

6.4 Zoutzuurdestructie

De destructietemperatuur van de HCl-destructie is voor dit onderzoek verhoogd van 80°C naar 140°C, om het koken te bevorderen. Uit vergelijking met resultaten van het AB (tabel 33) blijkt dat de gehalten van het AB voor de totale minerale pool veel lager zijn dan die van het SC. Vastgesteld moet worden of bij een temperatuur van 140°C door hydrolyse van organische stof een overschatting van het door het SC bepaalde gehalte veroorzaakt wordt. Om deze reden is de destructie van de monsters herhaald bij een temperatuur van 80°C.

6.4.1 Proefopzet

2 g luchtdroge grond werd afgewogen in een destructiebuis, waarna 50 ml 5% HCl-oplossing is toegevoegd. Vervolgens werd het monster gedurende 2 uur bij 80°C gekookt. Na afkoeling zijn de monster over een 0,45 µm membraanfilter afgefiltreerd en in een maatkolf van 100 ml aangevuld met demiwater.

6.4.2 Resultaten

In tabel 40 zijn de gehalten van methode A (SC) bij zowel 80 als 140°C weergegeven. Daarnaast worden de gehalten conform methode B (AB) vermeld.

Tabel 40 Totaal gehalte aan mineraal P (mmol/kg) volgens methode A bij 80 en 140°C en volgens methode B vergeleken met het oxalaatextraheerbaar P-gehalte (mmol/kg)

| Locatie | Type | Laagdiepte (cm-m.v.) | P _{ox} | A ¹⁾ | | B ¹⁾ |
|-------------|------|-------------------------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|
| | | | | 80°C | 140°C | |
| Heino | Zand | 0-5 | 21,2 | 21,0 | 25,3 | 14,3 |
| | | 5-10 | 17,6 | 18,4 | 22,9 | 12,2 |
| | | 10-20 | 17,7 | 19,3 | 23,6 | 10,5 |
| | | 20-30 | 16,2 | 16,7 | 21,0 | 11,7 |
| Cranendonck | Zand | 0-5 | 19,5 | 18,5 | 23,7 | 12,3 |
| | | 5-10 | 16,9 | 15,9 | 20,8 | 11,7 |
| | | 10-20 | 17,7 | 16,7 | 22,2 | 12,6 |
| | | 20-30 | 16,1 | 16,0 | 20,1 | 11,7 |
| Zegveld | Veen | 0-5 | 49,6 | 55,2 | 78,9 | 30,7 |
| | | 5-10 | 44,6 | 45,9 | 72,0 | 25,6 |
| | | 10-20 | 32,6 | 30,1 | 52,9 | 16,2 |
| | | 20-30 | 18,6 | 17,6 | 34,4 | 8,5 |
| Lelystad | Klei | 0-5 | 17,9 | 24,7 | 30,0 | 21,5 |
| | | 5-10 | 11,0 | 16,6 | 20,3 | 16,5 |
| | | 10-20 | 8,5 | 13,1 | 16,4 | 13,2 |
| | | 20-30 | 7,8 | 12,4 | 15,3 | 12,8 |

¹⁾ Zie tabel 33

Uit tabel 40 blijkt dat de gehalten in de zoutzuurextracten bij 80°C inderdaad significant lager zijn dan bij 140°C. Dit duidt erop dat bij hogere temperatuur meer fosfaat wordt vrijgemaakt. De oorzaak hiervoor ligt zeer waarschijnlijk in hydrolyse van organisch materiaal. In dat geval moet het verschil in gehalte tussen de HCl-destructie zonder oxydatie en de HCl-destructie na oxydatie verklaard kunnen worden uit organische fosfaatgehalte.

Op basis van 58% C in organische stof en een C-P-verhouding van 100:1 bezit zand (ca. 4% organische stof) ruwweg 7,5 mmol/kg. Voor klei (7% OS) en veen (50%) is dat resp. 13,1 mmol/kg P en 93,5 mmol/kg P. De verschillen tussen de anorganische pool (methode A bij 80°C) en de organische pool (HCl-destructie na oxydatie minus methode A) kan dus zeer goed verklaard worden uit het hydrolyseren van fosfaat uit organische stof. Op grond hiervan wordt verwacht dat de methode A uitgevoerd bij 80°C de werkelijke anorganische pool beter benaderd dan wanneer deze wordt uitgevoerd bij 140°C.

Uit deze gegevens kan ook geconcludeerd worden dat methode B een onderschatting van het anorganisch fosfaat oplevert, omdat de gevonden gehalten lager zijn dan de oxalaat extraheerbare gehalten.

Tabel 41 geeft het eindoverzicht van de verdeling van de fosfaatpools, waarbij voor P_{tot-} is uitgegaan van de HCl-destructie bij 80 °C. Tabel 42 geeft de procentuele verdeling van de fosfaatpools. Figuren 19 tot en met 22 toont per locatie de verdeling van de verschillende fosfaatpools gebaseerd op de eindresultaten zoals aangegeven in tabel 41.

Tabel 41 P-gehalten (mmol/kg) in de verschillende pools

| Locatie | Type | Laagdiepte (cm - mv.) | P_i | P_{ox} | P_{tot-} | P_{tot+} |
|-------------|------|--------------------------|-------|----------|------------|------------|
| Heino | Zand | 0-5 | 1,58 | 21,23 | 21,0 | 24,48 |
| | | 5-10 | 1,04 | 17,56 | 18,4 | 22,44 |
| | | 10-20 | 0,97 | 17,65 | 19,3 | 23,38 |
| | | 20-30 | 0,72 | 16,20 | 16,7 | 20,58 |
| Cranendonck | Zand | 0-5 | 1,35 | 19,54 | 18,5 | 23,03 |
| | | 5-10 | 0,80 | 16,90 | 15,9 | 22,37 |
| | | 10-20 | 0,96 | 17,70 | 16,7 | 22,16 |
| | | 20-30 | 0,75 | 16,11 | 16,0 | 20,98 |
| Zegveld | Veen | 0-5 | 1,66 | 49,58 | 55,2 | 85,03 |
| | | 5-10 | 0,96 | 44,63 | 45,9 | 79,30 |
| | | 10-20 | 0,42 | 32,63 | 30,1 | 59,57 |
| | | 20-30 | 0,18 | 18,63 | 17,6 | 40,21 |
| Lelystad | Klei | 0-5 | 1,59 | 17,93 | 24,7 | 33,59 |
| | | 5-10 | 0,41 | 11,04 | 16,6 | 22,37 |
| | | 10-20 | 0,13 | 8,53 | 13,1 | 18,30 |
| | | 20-30 | 0,13 | 7,84 | 12,4 | 16,67 |

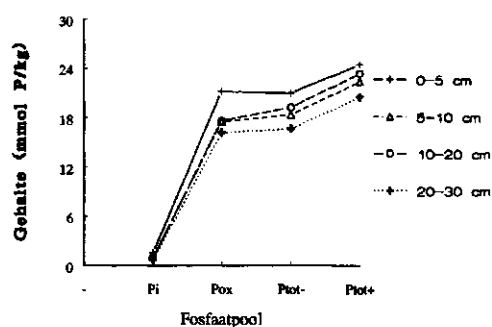


Fig. 19 Verdeling fosfaatpools in zandgrond Aver Heino

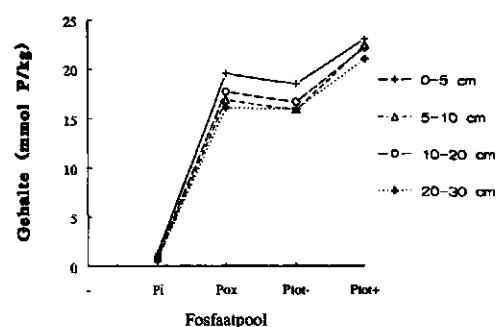


Fig. 20 Verdeling fosfaatpools in zandgrond Cranendonck

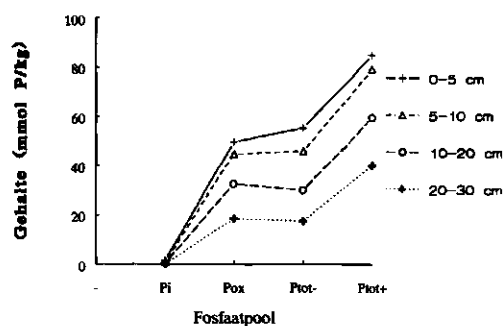


Fig. 21 Verdeling fosfaatpools in veengrond Zegveld

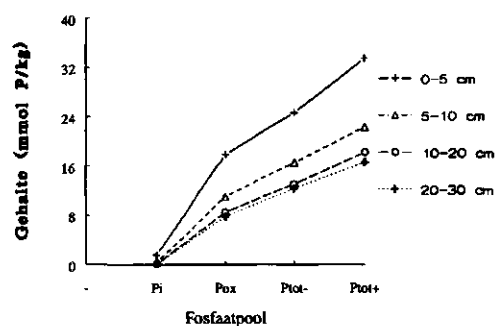


Fig. 22 Verdeling fosfaatpools in kleigrond Waiboerhoeve

Tabel 42 Procentuele verdeling van P over de geëxtraheerde fosfaatpools

| Type | Laag (cm-mv.) | Reversibel | Gesorbeerd | Mineraal | Totaal |
|------|------------------|------------|------------|----------|--------|
| Zand | 0-5 | 6,2 | 86 | 83 | 100 |
| | 5-10 | 4,1 | 77 | 77 | 100 |
| | 10-20 | 4,2 | 78 | 79 | 100 |
| | 20-30 | 3,5 | 78 | 79 | 100 |
| Klei | 0-5 | 4,7 | 53 | 74 | 100 |
| | 5-10 | 1,8 | 49 | 74 | 100 |
| | 10-20 | 0,7 | 47 | 72 | 100 |
| | 20-30 | 0,8 | 47 | 74 | 100 |
| Veen | 0-5 | 2,0 | 58 | 65 | 100 |
| | 5-10 | 1,2 | 56 | 58 | 100 |
| | 10-20 | 0,7 | 55 | 51 | 100 |
| | 20-30 | 0,4 | 46 | 44 | 100 |

Lexmond et al. (1982) hebben in een studie ook de fractie oxalaatextraheerbaar fosfaat vergeleken met het totaal-fosfaatgehalte. Voor een groot zandmonsters vinden zij een percentage dat veelal varieert tussen 80 en 100% (gemiddelde 90%). Voor de overige gronden bevinden de percentages zich tussen 50 en 90%. Uit tabel 42 blijkt dat de fractie oxalaatextraheerbaar fosfaat in onze monsters niet sterk afwijkt van de resultaten van Lexmond et al. (1982).

7 Conclusies

De scheiding van de verschillende fosfaatpools uit grondmonsters kan zowel via een parallelle (onafhankelijk) als een sequentiële (afhankelijk) methodiek worden uitgevoerd. Gelet op de betere betrouwbaarheid, de kleinere spreiding en de relatief eenvoudige uitvoeringstechniek wordt de voorkeur gegeven aan de toepassing van de parallelle methodiek boven die van de sequentiële methodiek.

De geëxtraheerde hoeveelheid fosfaat neemt bij grondmonsters toe in de volgorde: $P_i < P_{ox} < P_{tot-} < P_{tot+}$. Hierbij stelt P_i de hoeveelheid makkelijk desorbeerbaar fosfaat voor bepaald met een infinite sink, P_{ox} de hoeveelheid gesorbeerd mineraal fosfaat bepaald met een oxalaat extractie, P_{tot-} de totale hoeveelheid mineraal fosfaat bepaald met een HCl-destructie (zonder oxydatie) en P_{tot+} de totale hoeveelheid fosfaat in de bodem bepaald met een HCl-destructie nadat de organische-stoffractie is geoxydeerd (afgebroken).

Voorts blijkt uit de laboratoriumproeven dat:

- de reversibele fosfaatpool onderschat kan worden als te weinig 'ijzer'-papiertjes worden gebruikt;
- de gesorbeerde anorganische fosfaatpool in veenmonsters beperkt (5%) overschat kan worden, doordat een deel van het aanwezige organische fosfaat oplost in het extract;
- de minerale fosfaatpool overschat kan worden als de destructie wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 140°C, doordat een deel van de fractie organische stof hydrolyseert. Uitvoering van de destructie bij 80°C lijkt vooralsnog beter, echter een sluitend bewijs ontbreekt.

Ondanks deze onzekerheden is het onderscheidend vermogen van de verschillende extracties (fosfaatpools) over het algemeen goed. In zand- en veenmonsters kunnen de verschillen tussen P_{ox} en P_{tot-} soms klein zijn.

De procentuele verdeling van de fosfaatpools blijkt voor alle grondsoorten min of meer onafhankelijk te zijn van de bemonsteringsdiepte (0-30 cm - mv.). Alleen het reversibel gebonden fosfaat neemt af met de diepte. De vergelijking van de procentuele verdeling van de fosfaatpools zoals deze in de drie grondsoorten (zand, klei en veen) voorkomen, is in overeenstemming met de verwachtingen. In zand- en veenmonsters worden nagenoeg gelijke hoeveelheden gesorbeerd en totaal mineraal fosfaat gevonden. In kleimonsters wordt relatief veel mineraal fosfaat gevonden en in veenmonsters is een aanzienlijk deel organisch fosfaat aanwezig.

Literatuur

BLGG, 1972. *Bepaling van fosfaat in grond met- en zonder oxydatie*. Oosterbeek, afdeling Research. Bedrijfsvoorschrift A15-021.

Chardon, W.J., R.G. Menon en S.H. Chien, 1996. *Iron oxyde impregnated filter paper (P) test: a review of its development and methodological research*. Fertilizer Research, accepted april 1996.

Knaap van der, W.C.A. en R. Ch. Sjardijn, 1986. *De invloed van voorbewerking en bepalingmethoden op de bepaling van organische-stofgehalten in (kalkrijke) zodemesters en tuinturfmengsels*. Wageningen, Stiboka. Rapport 1947.

Hieltjes, A.H.M. en A. Breeuwsma, 1983. *Chemische bodemonderzoekmethoden voor bodemkenmerken en anorganische stoffen*. 's-Gravenhage, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Rapport BO-21 serie Bodembescherming.

Lexmond, Th.M., W.H. van Riemsdijk en F.A.M. de Haan, 1982. *Onderzoek naar fosfaat en koper in de bodem in het bijzonder in gebieden met intensieve veehouderij*. Leidschendam, Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne. Rapport BO-9 serie Bodembescherming.

Ministeries van LNV en VROM, 1995. *Integrale Notitie Mest- en Ammoniakbeleid*. Tweede kamer, kamerstuk 24445. Den Haag, Sdu, Uitgeverij Plantijnstraat..

NNI, 1989. *Bodem. Voorbehandeling van het monster voor fysisch-chemische analyses*. Delft. NEN 5751.

NNI, 1997. *Bodem. Bepaling van ijzer, aluminium en fosfor in ammoniumoxalaat-oxaalzuurextract ten behoeve van het vaststellen van de fosfaatverzadiging*. Delft. NEN 5776.

Oenema, O., en T.A. Van Dijk, 1994. *Rapport van de technische projectgroep 'P-deskstudie'*. Ministeries van LNV, VROM, V en W, Landbouwschap en Centrale Landbouworganisaties.

Schoumans, O.F. et al., 1991. *De relatie tussen de bodemvruchtbaarheidsparameters Pw- en P-AL-getal en fosfaatverzadiging bij zandgronden*. Wageningen, DLO Staring Centrum. Rapport 112.

Niet-gepubliceerde bronnen

Foks, J.M., 1997. *Bepaling van het reversibel gebonden fosfaat, en de invloed op*

de bodemvruchtbaarheid in zand-, klei- en veengronden. Arnhem, Rijn IJssel College. Stageverslag.

Hoorweg, M.J., 1997. *Fosfaatsorptie en -desorptie van twee zandgronden en een veen- en kleigrond.* Arnhem, Rijn IJssel College. Stageverslag.

Köhlenberg, L. en W. Balkema, 1994. *Onderzoek naar de P-, Al- en Fe-gehalten in organische stof.* Wageningen, SC-DLO.

Langedijk, F., 1997. *Accumulatie van zware metalen in nederlandse bossen.* Beverwijk, IJmond College. Stageverslag.

Lepelaar, P., 1995. *Extractie met ammoniumoxalaat.* Wageningen, DLO Staring Centrum. SWVM0028.

Lepelaar, P., 1997. *Methodiek voor de bepaling van de reversibele fosfaatfractie in de bodem.* Wageningen, DLO Staring Centrum.

Aanhangsel A Beschrijving van de extractiemethoden

Infinite sink

De wijze waarop de infinite-sinkmethode correct toegepast wordt hangt van een aantal parameters af:

1. Grond/vloeistofverhouding.
2. Aantal gebruikte ijzerpapiertjes.
3. Tijdstappen tussen de ijzerpapiertjes.
4. De fosfaattoestand van de grond.

Het werk van Foks (1997) geeft voldoende informatie om bovenstaande parameters te schatten. De inschatting hangt tevens af van het doel van het onderzoek en derhalve is niet één standaardmethodiek op te geven. Hier zal slechts een voorbeeld gegeven worden.

- Bereid een ijzerchlorideoplossing van 0,37 mol/l in HCl door oplossen van 100 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pro analyse, Merck 103943) in een oplossing van 110 ml HCl 37% (pro analyse, Merck 100317) per liter demiwater.
- Bereid een ammoniainoplossing van 2,5% door 10 maal verdunning van een 25% ammoniakoplossing (pro analyse, Merck 105432) met demiwater.
- Bereid een electrolytoplossing van 0,01 mol/l calciumchloride door oplossen van 2,940 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pro analyse, Merck 102382) in demiwater.
- Bereid een 0,1 mol/l zwavelzuuroplossing door verdunnen van 10,6 ml geconcentreerd (96%) H_2SO_4 (pro analyse, Acros 12464) per 2 liter demiwater.
- Bereid de ijzerpapiertjes door een filtreerpapier (Schleicher & Schüll 1507, diameter 125 mm) langzaam door de ijzerchlorideoplossing te voeren en direct op te hangen aan een waslijntje om te drogen. Na droging wordt het papiertje nogmaals op dezelfde wijze door de ammoniainoplossing geleid en gedroogd aan de waslijn. Hierdoor ontstaat het ijzerhydroxyde. Deze papiertjes zijn in beginsel 1 week bruikbaar, omdat omzetting van het hydroxyde plaatsvindt.
- Weeg 0,5 g luchtdroge grond af in een polyethyleen-flesje van 200 ml, waarna 150 ml electrolytoplossing wordt toegediend. Het ijzerpapiertje wordt in de oplossing gebracht, nadat deze door middel van een klemmetje aan een plastic inert kokertje is bevestigd.
- Vervolgens wordt het flesje horizontaal in een schudmachine geplaatst en geschud in het donker bij 80 slagen per minuut (spm).
- Vervang na respectievelijk 2, 4, 8, 16, 24, 32, 48, 64 en 80 uur het

ijzerpapiertje door een nieuwe. Zorg ervoor dat zich aan het verwijderde papiertje zo min mogelijk grondmateriaal bevindt. Verwijder grondmateriaal door enkele malen het papiertje in de electrolytoplossing met een pincet heen en weer te bewegen.

- Breng het vervangen ijzerpapiertje in een polyethyleen flesje van 50 ml en voeg 50 ml zwavelzuuroplossing toe.
- Analyseer de zwavelzuuroplossing nadat het ijzerpapiertje wit is geworden.

Oxalaatextractie

- Bereid een extractieoplossing door oplossen van 16,2 g di-ammoniumoxalaat-monohydraat $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$ (pro analyse Merck 1192) en 10,8 g oxaalzuur-dihydraat $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (pro analyse, Merck 495) in 1 liter demiwater.
- Bereid een verdunningsoplossing door 0,83 ml geconcentreerd HCl (37%) te verdunnen naar 1 liter met demiwater.
- Weeg 2,5 g luchtdroge grond in een polyethyleen flesje van 100 ml.
- Voeg 50 ml extractieoplossing toe en schud direct in het donker gedurende 2 uur bij 120 slagen per minuut.
- Filtreer over een papieren vouwfilter (Schleicher & Schüll, 589³ blauwband, diameter 150 mm). Vang alleen de eerste 5 ml op en gooi de rest weg.
- Verdun 2 ml van het filtraat 5 maal met de verdunningsoplossing.

Destructie zonder oxydatie

- Bereid een destructieoplossing van 5% zoutzuur HCl door verdunning van 135 ml geconcentreerd HCl (pro analyse Merck 100317) in 1 liter demiwater.
- Weeg 2 g luchtdroge grond af in een destructiebuis (Tecator).
- Voeg 50 ml destructieoplossing toe en kooksteentjes.
- Kook gedurende 2 uur bij ^{to}140°C zonder terugvloeiakoeler. *minimaal 2 uur tot witte damp ontstaat*
- Filtreer onder vacuüm af over een 0,45 µm membraanfilter (Schleicher & Schüll, ME25) in een PE-flesje van 100 ml en spoel na met demiwater
- Breng kwantitatief over in een maatkolf van 100 ml en vul aan met demiwater.

Destructie met oxydatie

- Bereid een destructieoplossing van 5% HCl door verdunning van 135 ml geconcentreerd HCl (pro analyse Merck 100317) in 1 liter demiwater.
- Weeg 2 g luchtdroge grond af in een keramisch kroesje.
- Veras gedurende 4 uur bij 600°C in een moffeloven.
- Breng na afkoelen tot kamertemperatuur kwantitatief over in een destructiebuis (Tecator).
- Voeg 50 ml destructieoplossing toe en kooksteentjes.
- Kook gedurende 2 uur bij ⁸⁰140°C zonder terugvloeiakoeler. *minimaal 2 uur tot witte damp ontstaat*
- Filtreer onder vacuüm af over een 0,45 µm membraanfilter (Schleicher & Schüll, ME25) in een PE-flesje van 100 ml en spoel na met demiwater.
- Breng kwantitatief over in een maatkolf van 100 ml en vul aan met demiwater.

Aanhangsel B Invloed van de pH op het oxalaatextraheerbaar gehalte

Het gehalte werd voor een betere vergelijking met de niet gecentrifugeerde monsters gecorrigeerd voor de verdunning veroorzaakt door de additie van demiwater, zuur of loog.

Tabel I Vergelijking tussen gemiddelde oxalaat extraheerbare P-gehalten (mmol/kg) bij verschillende pH's

| Locatie | Type | plot | Laagdiepte (cm-m.v.) | | pH | | | |
|-------------|------|------|-------------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | 0,5 | 3 | 3' | 14 |
| Heino | Zand | IV | 0-5 | a | 20,45 | 19,36 | 20,71 | 19,31 |
| | | IV | 0-5 | b | 20,87 | 20,24 | 21,00 | 20,17 |
| | | II | 5-10 | a | 17,37 | 16,80 | 17,38 | 16,09 |
| | | II | 5-10 | b | 17,06 | 16,41 | 17,20 | 16,00 |
| | | IV | 10-20 | a | 25,14 | 19,48 | 20,44 | 19,24 |
| | | IV | 10-20 | b | 19,56 | 19,61 | 19,48 | 18,59 |
| | | III | 20-30 | a | 16,18 | 15,78 | 15,89 | 15,35 |
| | | III | 20-30 | b | 16,62 | 16,53 | 16,80 | 15,90 |
| | | VI | 0-5 | a | 18,64 | 18,77 | 17,97 | 17,36 |
| | | VI | 0-5 | b | 17,92 | 17,78 | 17,64 | 16,72 |
| Cranendonck | Zand | VI | 5-10 | a | 17,13 | 17,47 | 16,93 | 16,71 |
| | | VI | 5-10 | b | 16,93 | 17,00 | 16,56 | 16,60 |
| | | IV | 10-20 | a | 18,74 | 18,76 | 18,41 | 18,17 |
| | | IV | 10-20 | b | 18,52 | 18,26 | 18,01 | 18,49 |
| | | V | 20-30 | a | 18,31 | 18,41 | 18,20 | 17,94 |
| | | V | 20-30 | b | 18,39 | 18,35 | 18,15 | 18,34 |
| Zegveld | Veen | III | 0-5 | a | 48,11 | 50,10 | 50,00 | 45,94 |
| | | III | 0-5 | b | 47,14 | 49,12 | 48,45 | 46,36 |
| | | I | 5-10 | a | 39,81 | 41,68 | 41,63 | 38,77 |
| | | I | 5-10 | b | 40,06 | 42,33 | 41,74 | 38,80 |
| | | I | 10-20 | a | 30,87 | 33,56 | 32,48 | 30,47 |
| | | I | 10-20 | b | 31,51 | 34,24 | 33,22 | 30,89 |
| | | II | 20-30 | a | 15,49 | 17,17 | 16,38 | 14,58 |
| | | II | 20-30 | b | 15,47 | 16,68 | 16,53 | 14,51 |
| Lelystad | Klei | II | 0-5 | a | 18,97 | 18,79 | 18,65 | 17,81 |
| | | II | 0-5 | b | 19,00 | 19,04 | 18,70 | 17,70 |
| | | II | 5-10 | a | 11,07 | 11,17 | 10,93 | 10,21 |
| | | II | 5-10 | b | 11,11 | 11,04 | 10,95 | 10,09 |
| | | V | 10-20 | a | 9,27 | 9,17 | 9,09 | 8,42 |
| | | V | 10-20 | b | 9,19 | 9,25 | 9,03 | 8,43 |
| | | VI | 20-30 | a | 8,99 | 8,30 | 8,24 | 7,61 |
| | | VI | 20-30 | b | 8,07 | 8,16 | 8,03 | 7,41 |

'= Niet geadderde, niet gecentrifugeerde monsters.

Tabel II Vergelijking tussen gemiddelde oxalaat extraheerbare Al-gehalten (mmol/kg) bij verschillende pH's

| Locatie | Type | plot | Laagdiepte (cm-m.v.) | | pH | | | |
|-------------|------|------|-------------------------|---|--------|--------|--------|--------|
| | | | | | 0,5 | 3 | 3' | 14 |
| Heino | Zand | IV | 0-5 | a | 30,09 | 29,28 | 30,54 | 27,43 |
| | | IV | 0-5 | b | 30,35 | 29,41 | 31,11 | 28,99 |
| | | II | 5-10 | a | 26,77 | 26,68 | 27,14 | 24,97 |
| | | II | 5-10 | b | 26,30 | 25,44 | 26,62 | 24,81 |
| | | IV | 10-20 | a | 31,16 | 30,17 | 31,07 | 29,00 |
| | | IV | 10-20 | b | 30,38 | 29,41 | 29,97 | 28,34 |
| | | III | 20-30 | a | 27,28 | 27,04 | 26,81 | 25,79 |
| | | III | 20-30 | b | 28,17 | 27,70 | 27,51 | 26,40 |
| Cranendonck | Zand | VI | 0-5 | a | 45,03 | 45,16 | 43,09 | 42,61 |
| | | VI | 0-5 | b | 44,07 | 43,45 | 42,53 | 42,54 |
| | | VI | 5-10 | a | 50,36 | 50,39 | 48,93 | 48,48 |
| | | VI | 5-10 | b | 49,97 | 49,42 | 47,84 | 48,60 |
| | | IV | 10-20 | a | 43,74 | 42,96 | 43,37 | 41,98 |
| | | IV | 10-20 | b | 42,38 | 41,65 | 41,01 | 41,46 |
| | | V | 20-30 | a | 45,44 | 45,27 | 44,96 | 43,09 |
| | | V | 20-30 | b | 45,14 | 44,65 | 45,43 | 44,34 |
| Zegveld | Veen | III | 0-5 | a | 150,61 | 147,98 | 146,77 | 138,68 |
| | | III | 0-5 | b | 151,40 | 151,99 | 147,64 | 141,71 |
| | | I | 5-10 | a | 167,16 | 165,93 | 162,39 | 156,02 |
| | | I | 5-10 | b | 165,12 | 167,07 | 161,17 | 158,80 |
| | | I | 10-20 | a | 190,78 | 192,97 | 183,95 | 180,82 |
| | | I | 10-20 | b | 190,36 | 192,05 | 184,06 | 177,99 |
| | | II | 20-30 | a | 209,59 | 216,01 | 201,01 | 200,34 |
| | | II | 20-30 | b | 207,62 | 207,29 | 201,70 | 200,74 |
| Lelystad | Klei | II | 0-5 | a | 16,31 | 16,14 | 15,94 | 14,22 |
| | | II | 0-5 | b | 15,78 | 15,84 | 15,49 | 13,88 |
| | | II | 5-10 | a | 16,66 | 16,67 | 16,44 | 14,78 |
| | | II | 5-10 | b | 16,72 | 16,50 | 16,46 | 14,43 |
| | | V | 10-20 | a | 18,47 | 18,31 | 18,03 | 15,92 |
| | | V | 10-20 | b | 17,89 | 18,09 | 17,89 | 15,61 |
| | | VI | 20-30 | a | 17,06 | 17,25 | 16,90 | 14,72 |
| | | VI | 20-30 | b | 16,63 | 16,82 | 16,77 | 14,86 |

'= Niet geaddeerde, niet gecentrifugeerde monsters.

Tabel III Vergelijking tussen gemiddelde oxalaat extraheerbare Fe-gehalten (mmol/kg) bij verschillende pH's

| Locatie | Type | plot | Laagdiepte (cm-m.v.) | | pH | | | |
|-------------|------|------|-------------------------|---|--------|--------|--------|------|
| | | | | | 0,5 | 3 | 3' | 14 |
| Heino | Zand | IV | 0-5 | a | 45,46 | 43,93 | 44,98 | 0,70 |
| | | IV | 0-5 | b | 46,12 | 44,33 | 45,75 | 0,47 |
| | | II | 5-10 | a | 41,02 | 39,37 | 40,65 | 0,77 |
| | | II | 5-10 | b | 40,20 | 38,59 | 39,76 | 0,45 |
| | | IV | 10-20 | a | 47,43 | 45,24 | 46,20 | 0,57 |
| | | IV | 10-20 | b | 45,41 | 44,71 | 45,39 | 0,70 |
| | | III | 20-30 | a | 39,72 | 39,46 | 39,62 | 0,51 |
| | | III | 20-30 | b | 42,51 | 41,77 | 42,10 | 0,54 |
| Cranendonck | Zand | VI | 0-5 | a | 43,69 | 43,82 | 42,65 | 0,56 |
| | | VI | 0-5 | b | 41,81 | 41,22 | 40,47 | 0,83 |
| | | VI | 5-10 | a | 45,65 | 45,25 | 44,63 | 0,59 |
| | | VI | 5-10 | b | 45,18 | 44,44 | 44,22 | 0,59 |
| | | IV | 10-20 | a | 45,76 | 45,30 | 45,19 | 0,51 |
| | | IV | 10-20 | b | 44,46 | 43,93 | 43,54 | 0,47 |
| | | V | 20-30 | a | 47,96 | 47,06 | 47,60 | 0,65 |
| | | V | 20-30 | b | 47,61 | 46,58 | 46,24 | 0,56 |
| Zegveld | Veen | III | 0-5 | a | 188,15 | 185,87 | 183,27 | 2,08 |
| | | III | 0-5 | b | 186,53 | 184,19 | 181,88 | 2,64 |
| | | I | 5-10 | a | 215,25 | 212,51 | 210,83 | 2,14 |
| | | I | 5-10 | b | 219,19 | 218,78 | 215,32 | 2,06 |
| | | I | 10-20 | a | 256,69 | 255,48 | 246,96 | 2,21 |
| | | I | 10-20 | b | 270,96 | 289,90 | 261,24 | 2,24 |
| | | II | 20-30 | a | 270,84 | 256,48 | 262,16 | 1,80 |
| | | II | 20-30 | b | 250,98 | 266,44 | 245,10 | 1,75 |
| Lelystad | Klei | II | 0-5 | a | 72,51 | 72,25 | 71,24 | 0,54 |
| | | II | 0-5 | b | 72,46 | 71,88 | 70,77 | 0,56 |
| | | II | 5-10 | a | 77,24 | 76,41 | 76,29 | 0,50 |
| | | II | 5-10 | b | 79,02 | 77,37 | 77,55 | 0,47 |
| | | V | 10-20 | a | 85,30 | 83,85 | 83,70 | 0,97 |
| | | V | 10-20 | b | 84,15 | 83,97 | 82,29 | 0,49 |
| | | VI | 20-30 | a | 80,88 | 80,56 | 80,22 | 0,85 |
| | | VI | 20-30 | b | 79,23 | 78,53 | 78,33 | 0,46 |

'= Niet geaddeerde, niet gecentrifugeerde monsters.